



Influence du mode de préparation de molybdates de nickel sur vitesse d'oxydation du propane

Magali Sautel

► To cite this version:

Magali Sautel. Influence du mode de préparation de molybdates de nickel sur vitesse d'oxydation du propane. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1995. Français. NNT : 1995INPG4206 . tel-00843146

HAL Id: tel-00843146

<https://theses.hal.science/tel-00843146>

Submitted on 10 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée par

Magali SAUTEL

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**INFLUENCE DU MODE DE PREPARATION DE
MOLYBDATES DE NICKEL SUR LA VITESSE
D'OXYDATION DU PROPANE**

A soutenir à Saint-Etienne le 29 septembre 1995

COMPOSITION du JURY

Monsieur	A. GALERIE	Président
Messieurs	A. STEINBRUNN J.C. VEDRINE	Rapporteurs
Messieurs	M. SOUSTELLE P. IACCONI G. THOMAS C. MAZZOCCHIA	Examineurs

le 02 oct 1995

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur

Directeur adjoint, chargé de la recherche

Directeur adjoint, chargé de l'enseignement et de la formation

Secrétaire général

M. Philippe

M. Michel

M. Albert

Mme. Geneviève

HIRTZMAN

SOUSTELLE

MATHON

HOCQUET

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	DAVOINE	Philippe	Environnement
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
Mme	SAYETTAT	Claudette	Informatique
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM.	DI BENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Sciences humaines
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle
	LEONARDON	Jori	Informatique

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	BLONDEAU	Régis	Matériaux
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux
	GRAILLOT	Didier	Environnement

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
	GOEURIOT	Patrice	Matériaux
	BOURGOIS	Jacques	Environnement
	GREDIAC	Michel	Matériaux
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés
	SURREL	Yves	Mécanique et Matériaux
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés
	VINCENT	Lucien	Informatique

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BILAL	Assaïd	Géologie
	BRODHAG	Christian	Environnement
	DECHOMETS	Roland	Environnement
	FOREST	Bernard	Matériaux
	LONDICHE	Henry	Environnement
	MICHELUCCI	Dominique	Informatique

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

M.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
----	-------------	-----	--

DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS

ABELLO
ALDEBERT
ALEMANY
ALLIBERT
ALLIBERT
ANSARA
ARMAND
AUDIER
AUGUYARD
AVIGNON
BERNARD
BINDER
BLAISING
BONNET
BORNARD
BOUCHERLE
CAILLET
CARRE
CHASSERY
CHATILLON
CIBERT
CLERMONT
COURTOIS
CZICU
CRISTOLOVEANU
DAVID
DION
DOUSSIERE
DRIOLE
DUCIET
DUGARD
DURAND
ESCUJER
EUSTATHOPOULOS
FINON
FRUCHARD
GARNIER
GROD
GLANGEAUD
GUELIN
HOPFINGER
JORRAND
JOT
KAMARINOS
KLEITZ
KOFMAN
LACROIX
LANDAU
LAULHERE
LEGRAND
LEJEUNE
LEPROVOST
MADAR
MARTIN
MERMET
MEUNIER
MICHEL
NAYROLLES
PASTUREL
PEUZIN
PHAM
PIAU
PIQUE
POLINSIGNON
PREJEAN
RENOUARD
SENATEUR
SIFAKIS
SIMON
SUERY
TEODOSIU
VACHAUD
VALCLIN
WACK
YAVARI
YONNET

Louis
Pierre
Antoine
Colette
Michel
Ibrahim
Michel
Marc
Jean-François
Michel
Claude
Gilbert
Jean-Jacques
Roland
Guy
Jean-Xavier
Marcel
René
Jean-Marc
Christian
Joël
Jean-Robert
Bernard
Patrick
Sorin
René
Jean-Michel
Jacques
Jean
Pierre
Luc
Robert
Pierre
Nicolas
Dominique
Robert
Marcel
Jacques
François
Pierre
Emil
Philippe
Jean-Charles
Georges
Michel
Walter
Claudine
Ioan
Jean-Pierre
Michel
Gerard
Christian
Roland
Jean-Marie
Jean
Gérard
Jean-Marie
Bernard
Alain
Jean-Claude
Antoine
Monique
Jean-Paul
Christiane
Jean-Jacques
Dominique
Jean-Pierre
Joseph
Jean-Paul
Michel
Christian
Georges
Michel
Bernard
Alain-Reza
Jean-Paul

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME
D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BALESTRA
BALME
BECKER
BENECH
BERTHOLD
BIGEON
BINDER
BOE
BOUVIER
BRECHET
CABANEL
CABON
CADOZ
CAFERRA
CANI-GASCUEL
CHASSERY
CANUDAS DE WIT
CARTELLIER
CHAMPENOIS
CHARRE
CHOLLET
CJCY
COLINET
COMMAULT
CORNUEJOLS
COULOMB
COURNIL
CRASTES DE PAULET
CRISTOLOVEANU
DALARD
DALLERY
DANES
DEROO
DESCOTES-GEVON
DION
DIARD
DUBOIS
DUGARD
DURAND
DURAND
FERRIEX
FEUILLET
FORAY
FORTUNIER
FREIN
GAGNOLD
GALERIE
GALTHIER
GHIBALDO
GRANGEAT
GUILLAUD-MARTIN
GUILLEMOT
GLYOT
HAMAR
HAMAR
HORAUD
JACQUET
KEVORKIAN
KUENY
LACHENAL
LADET
LATOMBE
LAVERGNE
LE CORREC
LE HUY
LEMARQUAND
LEON
LOZANO-LEAL
MACOVSKI
MADAR
MAHEY
MARTIN
MAZILU
METAIS
MEUNIER
MICHEL
MICHOU
MONMUSSON-PICQ
MORY
MULLER
MULLER
MUNTEAN
NGUYEN TRONG
NUEZ
PASTUREL
PERRIER
PERTIN
PLA
RAUCH
REBOLD
RECHENMANN
RIVEILL
ROGNON
ROUDET
ROUGER
ROUX
ROYER
ROYIS
SKOTNICKI
STRABONI
TCHENTE
THOMAS
TIXADOR
TRYSTRAM
TSOLKALAS
VAHLAS
VALETTE
VERGER-GAUGRY
VERNADAT
VINCENT
YAVARI

Francis
Louis
Monique
Pierre
Georges
Jean
Zdenek
Louis-Jean
Gérard
Yves
Regis
Béatrice
Claude
Ricardo
Marie-Paule
Jean-Marc
Carlos
Alain
Gérard
Madeleine
Jean-Pierre
John
Catherine
Christian
Gérard
Jean-Louis
Michel
Michel
Sorin
Francis
Yves
Florin
Daniel
Bernard
Jean-Michel
Jean-Paul
Sylviane
Luc
Madeleine
Robert
Jean-Paul
René
Pierre
Roland
Yannick
Annie
Alain
Jean-Paul
Gerard
Pierre
Nadine
Nadine
Alain
Sylviane
Roger
Patrice
Paul
Antoine
Jean-Louis
Dominique
Pierre
Claudine
Christian
Bernard
Hoang
Guy
Jean-Claude
Rogelio
Mihail
Roland
Philippe
Nadine
Petrisor
Olivier
Gerard
Gerard
Veronique
Georgette
Mathieu
Jean
Jean-Michel
Traian
Bernadette
Jean-Jacques
Alain
Pascal
Jocelyne
Fernand
Edgar
Jean-Luc
François
Michel
Jean-Pierre
James
Jean
Jean-Claude
Pascal
Patrick
Tomasz
Alain
Maurice
Olivier
Pascal
Denis
Dimitrios
Constantin
Serge
Jean-Louis
François
Henri
Alain-Reza

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels" (SPIN) de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, au Dipartimento di Chimica Industriale du Politecnico di Milano et au Laboratoire de Physique Electronique des Solides (LPES) de l'Université de Nice.

Je remercie Monsieur M. SOUSTELLE, directeur du Centre SPIN jusqu'en 1993, pour m'avoir accueillie et permis d'effectuer ces recherches au sein du laboratoire.

Je remercie Monsieur G. THOMAS, qui a assuré la direction de cette thèse, pour son aide et ses conseils qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je remercie Monsieur C. MAZZOCCHIA, qui m'a accueillie dans son laboratoire milanais, et j'exprime toute ma reconnaissance à H. KADDOURI pour sa compétence technique et scientifique, et son amitié.

Je remercie également Monsieur P. IACCONI et tous les membres du LPES pour leur sympathie et leur disponibilité lors de mes brefs séjours à Nice.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury, et tout particulièrement à Monsieur A. GALERIE, président du jury, qui ont montré un réel intérêt à l'égard de mon travail. Que Monsieur J.C. VEDRINE et Monsieur A. STEINBRUNN, les rapporteurs de ce jury, trouvent ici le témoignage de ma gratitude pour la lecture approfondie qu'ils ont faite de ce mémoire.

Mes remerciements sont aussi destinés à toutes les personnes du Centre qui m'ont aidée, et tout particulièrement N. BERNE qui a exécuté la frappe du manuscrit avec rapidité, et A.M. VERNAY qui m'a assistée pendant les premiers mois pour les expériences de diffraction des Rayons X et qui m'a toujours honorée de son amitié.

SOMMAIRE

Introduction	1
<hr/>	
A. Etude sur molybdate de nickel stoechiométrique de la cinétique de déshydrogénation du propane en propène	5
<hr/>	
I. Caractérisation de molybdates de nickel préparés par la voie "ammonium"	5
1. Du précurseur au molybdate de nickel	5
<i>1.1. Obtention d'un précurseur</i>	<i>5</i>
<i>1.2. Caractérisation</i>	<i>6</i>
<i>1.2.1. Identification par diffraction des rayons X</i>	
<i>1.2.2. Evolution thermique</i>	
<i>1.2.3. Influence de l'atmosphère gazeuse</i>	
<i>1.2.4. Influence du creuset</i>	
2. Caractérisation du molybdate de nickel "ex ammonium"	17
<i>2.1. Analyse élémentaire</i>	<i>17</i>
<i>2.2. Identification par diffraction des rayons X</i>	<i>18</i>
<i>2.3. Taille de grain</i>	<i>18</i>
<i>2.4. Surface spécifique</i>	<i>18</i>
<i>2.5. Masse volumique</i>	<i>20</i>
<i>2.6. Analyse thermique</i>	<i>21</i>
<i>2.7. Thermoluminescence</i>	<i>23</i>
<i>2.8. Emission exoélectronique thermostimulée</i>	<i>24</i>
<i>2.9. Conductivité électrique</i>	<i>25</i>
II. Etude cinétique de la déshydrogénation du propane en propène sur un molybdate de nickel stoechiométrique préparé par voie "ammonium"	27
1. Conditions expérimentales	28
<i>1.1. Conditions expérimentales</i>	<i>28</i>
<i>1.2. Influence de la masse de catalyseur</i>	<i>29</i>
<i>1.3. Influence de la pression de propane</i>	<i>30</i>

1.4.	<i>Influence de la pression d'oxygène</i>	31
1.5.	<i>Influence de la température</i>	33
2.	Evaluation théorique des conditions de fonctionnement du réacteur	33
2.1.	<i>Calcul de temps de passage des gaz à travers le réacteur</i>	33
2.2.	<i>Calcul de l'échauffement dû à la réaction</i>	33
2.3.	<i>Rôle de la diffusion externe</i>	34
2.4.	<i>Rôle de la diffusion interne</i>	36
3.	Modélisation de la réaction	37
3.1.	<i>Mécanisme</i>	37
3.2.	<i>Aspects thermodynamiques</i>	39
3.3.	<i>Aspects cinétiques</i>	42
4.	Comparaison des vitesses absolues théoriques et de la vitesse expérimentale	49
5.	Etude de l'adsorption du propane	52
5.1.	<i>Méthode volumétrique</i>	52
5.2.	<i>Méthode chromatographique</i>	53
5.3.	<i>Méthode gravimétrique</i>	54
6.	Conclusion	56
III.	Etude des réactions parallèles	57
1.	Etude de la dégradation du propane	57
2.	Etude de la dégradation du propène	66
IV.	Caractérisation du molybdate de nickel préparé par voie "oxalate"	71
1.	Du précurseur au molybdate de nickel	71
1.1.	<i>Obtention d'un précurseur</i>	71
1.2.	<i>Caractérisation</i>	71
1.2.1.	<i>Identification par diffraction de rayons X</i>	

1.2.2.	<i>Evolution thermique du précurseur du molybdate de nickel stoechiométrique obtenu par voie "oxalate"</i>	
1.2.3.	<i>Evolution thermique de l'oxalate de nickel dihydraté</i>	
1.2.4.	<i>Evolution thermique du précurseur "Mo-oxalate"</i>	
1.2.5.	<i>Evolution thermique d'un mélange 50 % en poids de l'oxalate de nickel et du précurseur "Mo-oxalate"</i>	
1.2.6.	<i>Evolution thermique du "précurseur oxalate" pour donner du NiMoO_4</i>	

2.	Caractérisation du molybdate de nickel "ex oxalate"	86
2.1.	<i>Analyse élémentaire</i>	87
2.2.	<i>Identification par diffraction des rayons X</i>	87
2.3.	<i>Taille de grain</i>	89
2.4.	<i>Surface spécifique</i>	89
2.5.	<i>Masse volumique</i>	89
2.6.	<i>Thermoluminescence</i>	90
2.7.	<i>Résultats de conductivité électrique</i>	90
2.8.	<i>Résultats catalytiques</i>	91

B.	Influence de la non-stoechiométrie du molybdate de nickel sur ses propriétés physico-chimiques	95
-----------	---	----

I.	Caractérisation de molybdates de nickel surstoechiométriques en nickel préparés par la voie "ammonium"	95
1.	Du précurseur au molybdate de nickel	95
1.1.	<i>Obtention d'un précurseur</i>	95
1.2.	<i>Caractérisation</i>	96
1.2.1.	<i>Identification par diffractions des rayons X</i>	
1.2.2.	<i>Evolution thermique</i>	
1.2.3.	<i>Interprétation</i>	
1.2.4.	<i>Influence de l'atmosphère gazeuse</i>	
1.2.5.	<i>Influence de la nature du creuset</i>	
2.	Caractérisation du molybdate de nickel surstoechiométrique en nickel "ex ammonium"	105
2.1.	<i>Analyse élémentaire</i>	105
2.2.	<i>Identification par diffraction des rayons X</i>	105
2.3.	<i>Taille de grain</i>	107

2.4.	<i>Surface spécifique</i>	107
2.5.	<i>Masse volumique</i>	108
2.6.	<i>Analyse thermique</i>	108
2.7.	<i>Thermoluminescence</i>	110
2.8.	<i>Résultats de conductivité électrique</i>	110
2.9.	<i>Résultats catalytiques</i>	111
II.	Etude de catalyseurs non stoechiométrique préparés par enrichissement en nickel ou en molybdène d'un catalyseur stoechiométrique obtenu par la voie "ammonium"	115
1.	Caractérisation des produits non stoechiométriques	115
1.1.	<i>Préparation des produits</i>	115
1.2.	<i>Analyse élémentaire</i>	116
1.3.	<i>Identification par diffraction des rayons X</i>	117
1.4.	<i>Surfaces spécifiques</i>	124
1.5.	<i>Evolution thermique des produits</i>	126
1.6.	<i>Essai de caractérisation des défauts cristallins des produits par thermoluminescence</i>	128
1.7.	<i>Caractérisation des défauts cristallins des produits par mesure de conductivité électrique</i>	128
1.7.1.	<i>Influence de la pression d'oxygène</i>	
1.7.2.	<i>Influence de la concentration en défauts</i>	
1.7.3.	<i>Influence de la température</i>	
1.7.4.	<i>Conditions expérimentales</i>	
1.8.	<i>Résultats expérimentaux</i>	134
1.8.1.	<i>Influence de la pression d'oxygène</i>	
1.8.2.	<i>Influence de la température</i>	
1.9.	<i>Modélisation de la variation de conductance avec la pression d'oxygène</i>	138
1.9.1.	<i>Modèle n °1 : produits stoechiométriques</i>	
1.9.2.	<i>Modèle n °2 : produits surstoechiométriques en molybdène</i>	
1.9.2.	<i>Modèle n °3 : produits surstoechiométriques en nickel</i>	
1.10.	<i>Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques : influence de la pression d'oxygène</i>	146
1.11.	<i>Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques : influence de la température</i>	151

2. Résultats catalytiques	152
3. Conclusion	160
Conclusion	163
<hr/>	
Annexes	167
<hr/>	
Annexe 1 : Préparation des précurseurs	167
Annexe 2 : calcul du coefficient de transfert de matière k_D	171
Annexe 3 : calcul de la diffusivité effective ($m^2.s^{-1}$) du propane dans le mélange He, O₂, C₃H₈	177
Annexe 4 : calcul des expressions théoriques de vitesse absolue dans les cas 2, 3, 4, 5, 6	179
Annexe 5 : calcul du maître couple du propane $\sigma_{m_{C_3H_8}}$	185
Annexe 6 : dosage des phases α et β	191
Annexe 7 : approximations simplificatrices des expressions de concentration pour les modèles 2 et 3	195
Références bibliographiques	203
<hr/>	

Introduction

La transformation des alcanes en alcènes présente un grand intérêt : elle permet de transformer des hydrocarbures saturés, gaz naturels bon marché, abondants et presque inutilisables en synthèse organique, en alcènes, produits de base de nombreuses fabrications. La formation du propène à partir du propane par déshydrogénation oxydante est la première étape de la synthèse de l'acide acrylique (propénoïque), produit utilisé principalement dans l'industrie textile.

Cette réaction peut avoir lieu en présence de nombreux catalyseurs mais un de ceux-ci est particulièrement intéressant car il permet de poursuivre la réaction jusqu'à l'acroléine (propenal) et l'acide acrylique directement à partir du propane. Ce catalyseur est un oxyde ternaire, le molybdate de nickel qui se présente sous deux formes polymorphiques : la phase α notée aussi β , phase basse température dans laquelle le molybdène possède une coordination octaédrique et la phase β (ou α), phase haute température pour laquelle le molybdène, au degré d'oxydation 6, est le centre d'un tétraèdre. Ces deux variétés ayant leurs structures cristallines propres possèdent des propriétés catalytiques différentes.

Notre objectif est d'améliorer les performances catalytiques du molybdate de nickel et pour cela, nous avons choisi deux moyens d'approche.

- * Des études ont montré que les modes de préparation jouent un rôle sur les caractéristiques intrinsèques et les propriétés catalytiques des produits pour une forme polymorphique donnée, nous allons donc étudier plusieurs modes de préparation des molybdates de nickel de façon à obtenir des catalyseurs de composition atomique Ni/Mo différentes.
- * Nous nous proposons également de comprendre précisément comment se passe la réaction à la surface du catalyseur, d'en chercher le mécanisme, dans le but d'établir le rôle du catalyseur et de déterminer la nature des interactions entre le solide et les gaz en présence.

Deux méthodes de préparation de catalyseurs de composition atomique variable semblent particulièrement intéressantes et seront explorées.

- La première consiste à précipiter des précurseurs de molybdates de nickel à partir de solutions contenant des teneurs variables d'ions nickel et molybdates. Pour une stoechiométrie donnée, nous pouvons faire varier le mode de précipitation et pour un mode de préparation donné, nous pouvons faire varier la composition atomique.
- La seconde méthode consiste à enrichir en nickel ou en molybdène un produit de composition donnée, par ajouts contrôlés d'oxydes des éléments métalliques considérés.

Ces produits de composition différente devraient présenter vraisemblablement des propriétés catalytiques différentes, que nous caractériserons par des tests catalytiques menés sur un réacteur dont les conditions de fonctionnement seront évaluées.

L'étude de l'influence des pressions d'oxygène et de propane sur la vitesse de formation du propène devrait nous conduire à proposer un mécanisme décrivant les différentes étapes de la réaction. Des caractérisations physico-chimiques des molybdates préparés devraient nous permettre de mieux comprendre pourquoi certains catalyseurs sont plus efficaces.

Pour tenter de réaliser les objectifs visés ci-dessus, nous scinderons notre travail en deux parties :

- * La première traite des catalyseurs de composition atomique égale ou voisine de 1 ($1 \pm 0,02$), dits stoechiométriques, de leur préparation, et de leurs caractéristiques physico-chimiques et catalytiques.
- * La seconde aura trait à l'influence de la non stoechiométrie sur ces mêmes propriétés.

⇒ La première partie comporte quatre chapitres :

- Le premier traite de la préparation par précipitation à partir d'une solution ammoniacale ou voie "ammonium" d'un précurseur stoechiométrique de molybdate de nickel et de sa transformation en molybdate de nickel. Les propriétés physico-chimiques du catalyseur obtenu sont étudiées ainsi que ses propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de transformation du propane en propène.
- L'étude cinétique de cette réaction en fonction des pressions de propane et d'oxygène fait l'objet du deuxième chapitre avec l'évaluation des conditions de fonctionnement du réacteur telles que la variation de température au sein du réacteur lors de la réaction et les problèmes de diffusion dans les pores ou autour des grains. Les tests catalytiques faits à pressions d'oxygène ou de propane variables constituent l'ensemble des données expérimentales, qui confrontées aux expressions théoriques obtenues par calcul permettront de cerner l'étape limitante.
- La réaction de déshydrogénation oxydante du propane ne fournit pas uniquement du propène mais aussi du monoxyde, du dioxyde de carbone et de l'acroléine. Nous consacrerons le Chapitre III à la détermination des facteurs qui diminuent la sélectivité en propène.
- Le dernier chapitre de cette première partie sera consacré à la comparaison de deux catalyseurs stoechiométriques, le molybdate de nickel "ex ammonium" et le produit obtenu par calcination d'un précurseur précipité par voie "oxalate".

⇒ Nous aborderons dans la seconde partie, l'influence de la non stoechiométrie sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques du molybdate de nickel. Cette seconde partie est divisée en deux chapitres.

- Le premier traite de la caractérisation du précurseur précipité par voie "ammonium" dans des conditions non stoechiométriques et de sa transformation en molybdate de nickel. Par ailleurs, les propriétés de ce catalyseur seront comparées à celles du molybdate de nickel stoechiométrique obtenu par la même voie.

- Dans le second chapitre, notre attention se portera sur la modification des propriétés physico-chimiques et catalytiques lorsque la composition atomique Ni/Mo change grâce à un enrichissement atomique contrôlé en nickel ou en molybdène. Les défauts cristallins introduits dans le cristal grâce à ces ajouts seront mis en évidence principalement par mesures de conductivité électrique. Des modèles de variation de conductance avec la pression d'oxygène seront proposés et confrontés aux résultats expérimentaux, ce qui devrait rendre possible la détermination des défauts majoritaires.

L'étude des résultats catalytiques obtenus avec des molybdates de nickel dont les défauts cristallins auront été identifiés, devrait permettre de proposer une interprétation de l'influence de la composition atomique des molybdates sur la catalyse hétérogène de la réaction de passage du propane au propène.

A. Etude sur molybdate de nickel stoechiométrique de la cinétique de déshydrogénation du propane en propène

I. Caractérisation de molybdates de nickel préparés par la voie "ammonium"

1. Du précurseur au molybdate de nickel

1.1. Obtention d'un précurseur

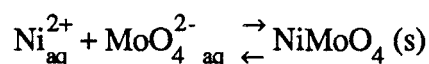
Le précurseur se présente sous la forme d'une poudre précipitée dans les conditions suivantes : les composés de départ sont le nitrate de nickel hydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) et l'acide molybdique (H_2MoO_4 , H_2O) ; de l'ammoniaque est ajoutée et représente 30 % du volume de la solution finale [1, 2].

Le mélange est réalisé dans un réacteur calorimétrique Mettler RC1 avec une vitesse d'agitation constante de 100 $\text{tour} \cdot \text{min}^{-1}$.

L'acide molybdique est dissout avec l'ammoniaque dans 800 ml d'eau distillée et chauffé à 90°C de façon à obtenir une solution 0,25 M d'acide molybdique, le pH est ajusté à 5,4. Une solution équimolaire de nitrate de nickel maintenue à température constante est ajoutée à ce mélange. L'addition de la solution de nickel à celle de molybdène provoque la précipitation instantanée d'un composé jaune.

Ce précipité est filtré à chaud pendant environ 30 minutes, lavé avec de l'eau à 90°C puis séché dans une étuve à 120°C pendant 15 heures.

Si les quantités de nickel et de molybdène présentes en solution sont égales, l'équilibre suivant peut être observé :



Les ions Ni^{2+} et MoO_4^{2-} étant contenus dans une solution aqueuse et ammoniacale, la formule générale du précurseur est $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{NH}_3$. (Voir annexe 1).

1.2. Caractérisation

1.2.1. Identification par diffraction des rayons X

L'étude à température ambiante du précurseur stoechiométrique [3,4] par diffraction des rayons X montre que le produit est mal cristallisé car les raies du diffractogramme sont larges.

Celles-ci ont été indexées par F. Corbet [5,6]. Le diffractogramme du précurseur (figure 1) est obtenu en utilisant un diffractomètre Siemens D5000 avec une radiation filtrée CuK_α . Le temps de comptage est de 1 s et l'intervalle de 10 à $60^\circ 2\theta$.

La formule proposée par F. Corbet ($\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{NH}_3$) ne donne pas d'indication très précise.

Les résultats obtenus en étudiant l'évolution thermique du précurseur permettront d'évaluer x et y , les quantités d'eau et d'ammoniac présentes dans le précurseur.

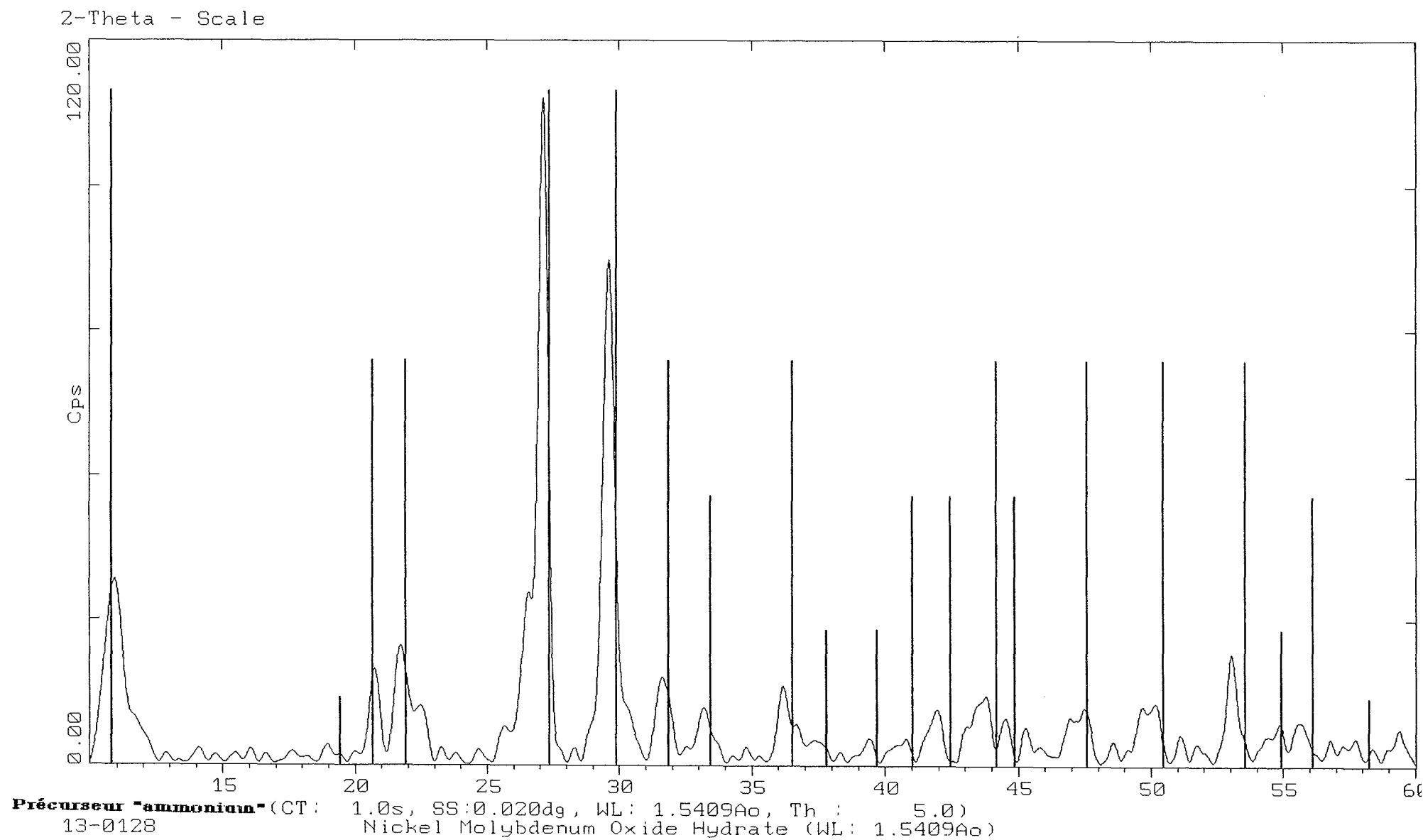
1.2.2. Evolution thermique

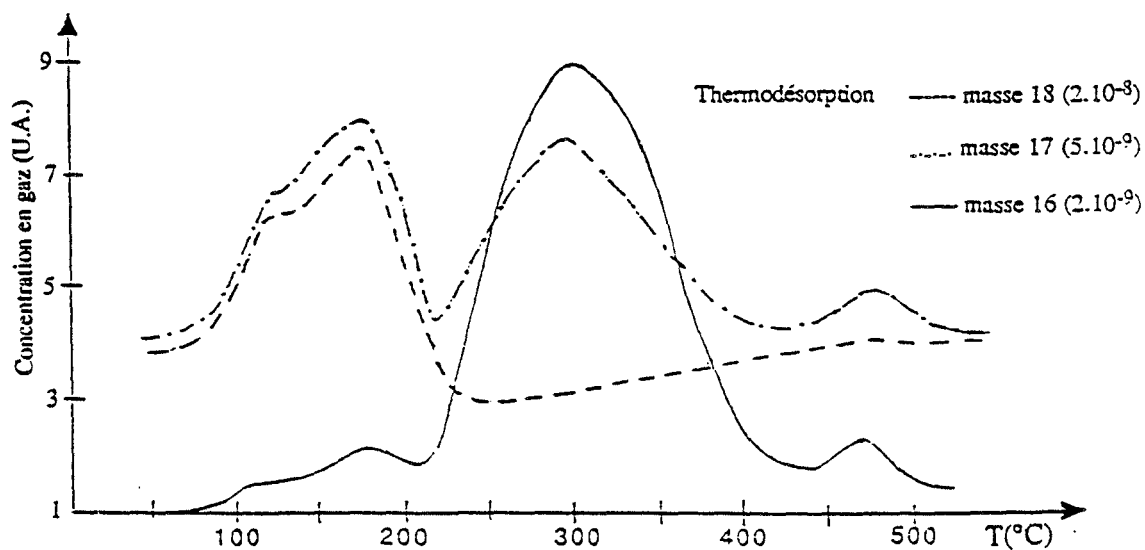
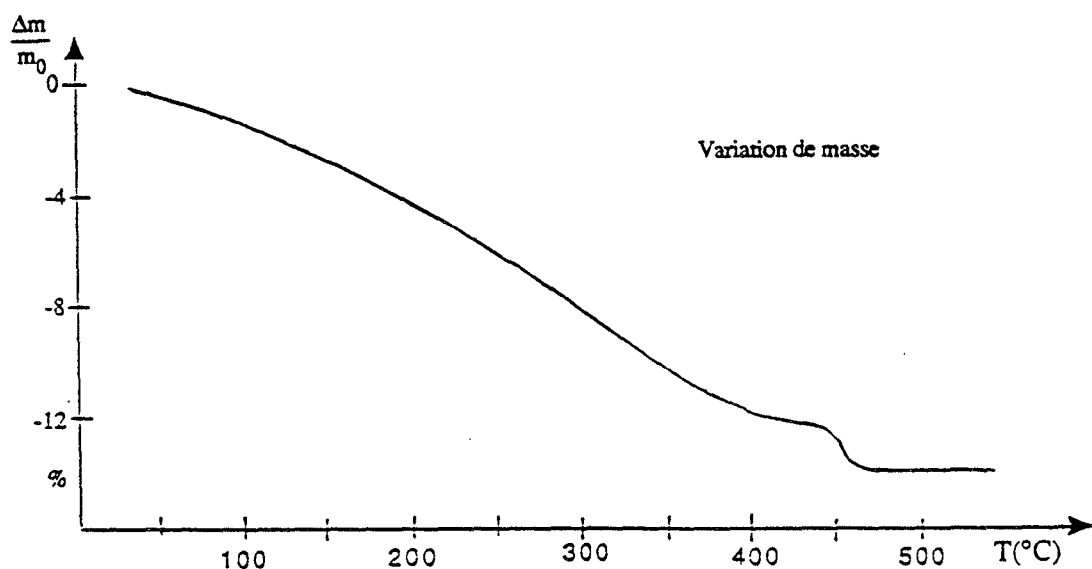
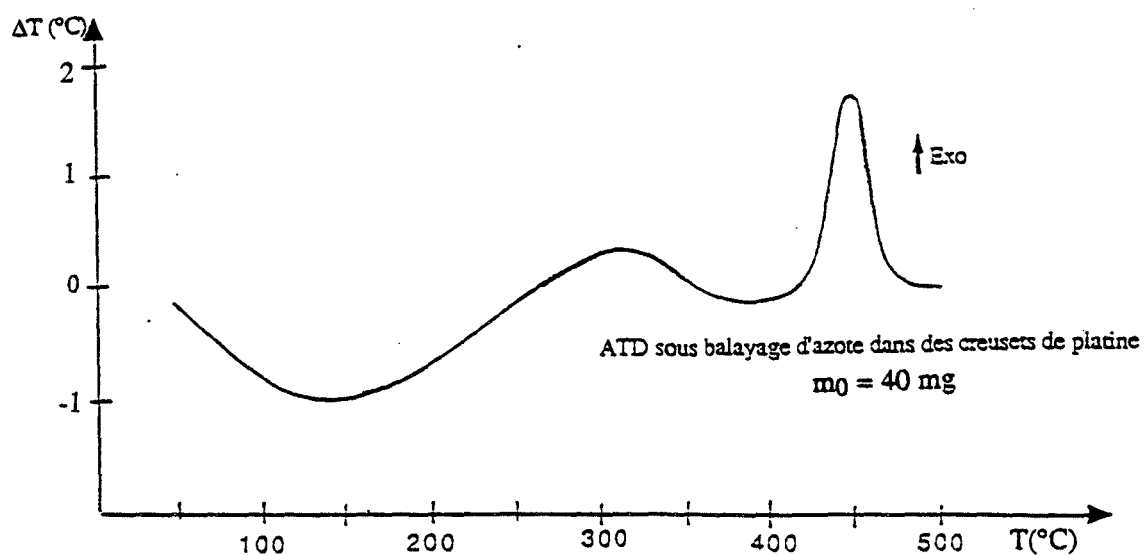
L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) (figure 2.a.) permet d'observer les phénomènes thermiques qui ont lieu lors d'une augmentation de la température. Lorsque nous calcinons à 500°C , sous balayage d'azote, environ 40 mg du précurseur stoechiométrique contenu dans un creuset de platine, nous distinguons trois pics sur le thermogramme (2 pics endothermiques : 1 à 150°C , l'autre à 300°C ; et un pic exothermique observé à 450°C).

Un analyseur de type 1700 Perkin Elmer est utilisé. La vitesse de montée en température est de $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Ces phénomènes thermiques sont accompagnés de pertes de masse (figure 2.b.) et de désorption de produits de décomposition du précurseur (figure 2.c.). La courbe obtenue par analyse thermique gravimétrique (Setaram MPB 50) (A.T.G.) montre que le précurseur stoechiométrique perd environ 13,7 % de sa masse lors de sa calcination sous air à 500°C .

Figure 1 : diffractogramme du précurseur stoechiométrique.





Au cours de la montée en température, la perte de masse relative est dans un premier temps continue et ceci jusqu'à 400°C où elle atteint 12 %. Puis elle devient brutale vers 450°C (perte de 1,7 %).

Une étude par analyse calorimétrique différentielle (D.S.C.) couplée avec l'A.T.G. réalisée avec une circulation d'azote sous pression atmosphérique permet de mettre en évidence que le premier pic endothermique observé en A.T.D. correspond à une perte de masse de 5,4 %, le deuxième pic à une perte de masse de 4 % et le troisième pic, pic exothermique, à une perte brutale de 1,2 % observée à 450°C.

La thermodésorption est utilisée pour identifier les gaz qui s'échappent du produit lors de son traitement thermique. Nous observons que le précurseur stoechiométrique perd de l'eau (masse 18) entre 40 et 200°C, puis de l'ammoniac (masses 16 et 17) entre 200 et 400°C. Une nouvelle perte d'ammoniac est observée aux alentours de 450°C.

L'étude a été conduite pour les rapports m/e allant de 1 à 200 : seuls l'eau et l'ammoniac se dégagent du produit de façon significative.

m/e		Intensité relative
H ₂ O	m = 18	100 %
	m = 17	21,1 %
	m = 10	9 %
	m = 19	5 %
	m = 20	3 %
NH ₃	m = 17	100 %
	m = 16	80 %
	m = 13	7,5 %
	m = 14	2,2 %
	m = 18	0,4 %

Tableau 1 : rapport m/e et intensité relative.

L'étude du produit en diffraction des rayons X haute température (figure 3) met en évidence deux phénomènes :

- nous observons le diffractogramme du précurseur jusqu'à 400°C ;
- à 450°C, le produit est identifié comme étant du NiMoO_4 cristallisé sous la forme polymorphique haute température (phase β).

La comparaison des spectres obtenus par analyse infrarouge à transformée de Fourier des précurseurs calcinés à 400°C (figure 4.a.) et à 500°C (figure 4.b.) met en évidence la disparition de la bande caractéristique de l'ion ammonium (1280 cm^{-1}) sur le spectre du produit calciné à 500°C alors qu'elle est encore présente sur celui du produit calciné à 400°C.

Interprétation :

Le premier pic endothermique observé à 150°C en A.T.D. correspond à la désorption de l'eau contenue dans le précurseur. Cette déshydratation entraîne une perte de masse de 5,4 %, soit 3/4 de mole d'eau. Le deuxième pic endothermique correspond à 4 % de perte de la masse initiale par désorption d'ammoniac, soit 7/12 de mole de NH_3 . La perte de 1/6 mole d'ammoniac enregistrée à 450°C devrait entraîner un pic endothermique mais cette désorption a lieu simultanément avec la cristallisation de la phase β du NiMoO_4 qui est un phénomène plus fortement exothermique.

La formule du précurseur stoechiométrique peut maintenant être écrite :



A 450°C, la décomposition du précurseur est terminée et nous observons la cristallisation du molybdate de nickel phase β .

Lorsque la calcination est prolongée jusqu'à 1000°C, nous observons une faible perte de masse étalée entre 700 et 900°C. Elle n'est pas accompagnée d'un phénomène thermique nettement observable en A.T.D.

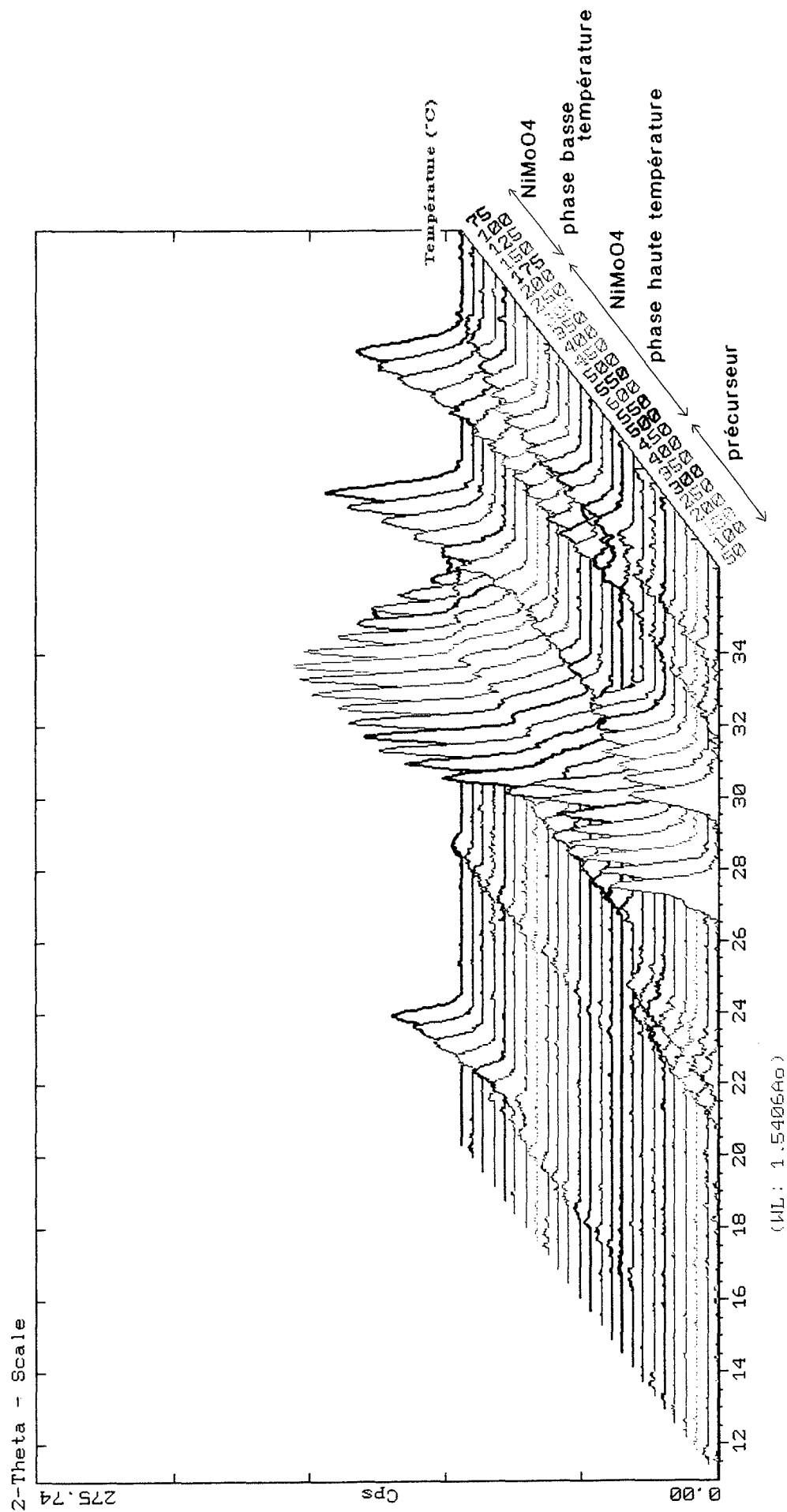


Figure 3 : évolution des diffractogrammes avec la température.

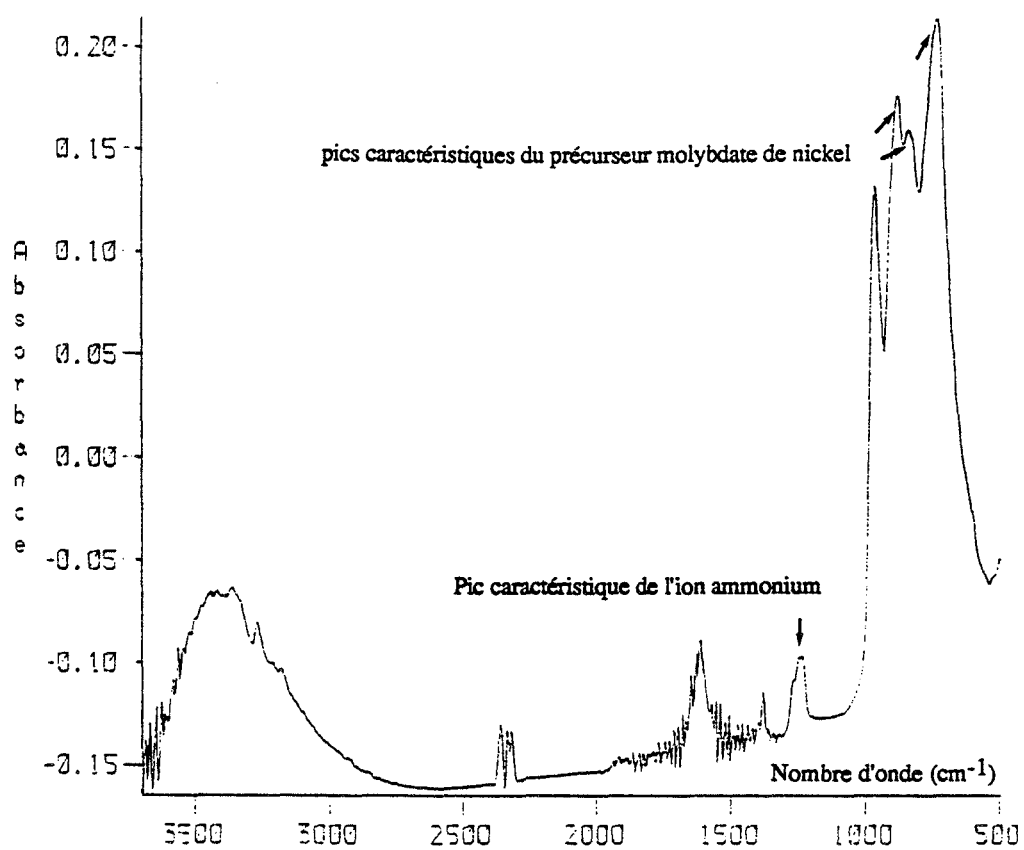


Figure 4.a. : spectre infrarouge du précurseur calciné à 400°C sous N₂.

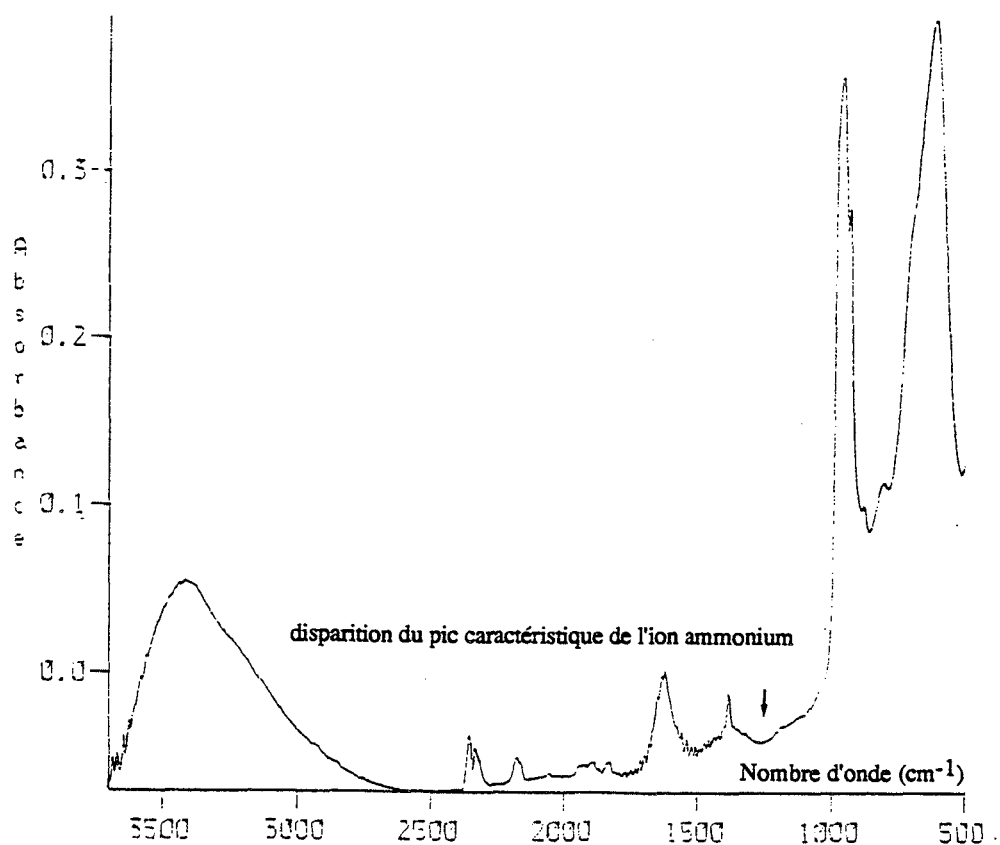


Figure 4.b. : spectre infrarouge du précurseur calciné à 500°C sous N₂.

F. Corbet [5] pense qu'il s'agit d'une séparation de NiO excédentaire qui serait observée pour les produits riches en nickel. Andrushkevitch [7] attribue cette perte de masse au départ de MoO₃ (point de fusion de MoO₃ : 780°C) présent dans les produits de rapport atomique Ni/Mo très inférieur à 1. Il observe alors à cette température (780°C) un pic endothermique très marqué sur le thermogramme d'A.T.D.

Le phénomène est d'autant plus marqué que le produit a un rapport atomique Ni/Mo faible (dans la publication d'Andrushkevitch Ni/Mo = 0,7) et présente donc un large excès de molybdène.

Dans notre cas, le produit étudié est proche de la stoechiométrie (Ni/Mo \approx 1), une perte de MoO₃ peut être possible mais se fait alors dans des faibles proportions. Le phénomène thermique est alors imperceptible. Par ailleurs aucune trace de MoO₃ n'a été observé par diffraction des rayons X ni par microscopie.

Par la suite, la température de calcination du précurseur que nous fixerons pour obtenir le catalyseur molybdate de nickel n'atteindra jamais la température de 700°C pour être sûr de conserver le rapport atomique Ni/Mo de préparation.

Lors du refroidissement contrôlé (5°C.min⁻¹) après une calcination à 500°C (20° C.min⁻¹), le molybdate de nickel phase β se transforme en phase α (forme polymorphique basse température) aux environs de 175°C comme le montrent les diffractogrammes X haute température (figure 3). Le phénomène est également mis en évidence par A.T.D. grâce à un pic exothermique caractéristique de la transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$, observé à 160°C.

1.2.3. Influence de l'atmosphère gazeuse

L'étude par A.T.D. de la décomposition du précurseur contenu dans un creuset de platine met en évidence une différence de comportement suivant que le produit est soumis à un balayage d'oxygène (figure 5.a.) ou à un balayage d'azote (figure 5.b.), toutes choses égales par ailleurs.

Les phénomènes thermiques sont situés aux mêmes températures. Les intensités des deux premiers pics sont du même ordre de grandeur dans les deux cas alors que l'intensité du pic exothermique observé à 450°C est trois fois plus importante lorsque la calcination est conduite sous oxygène.

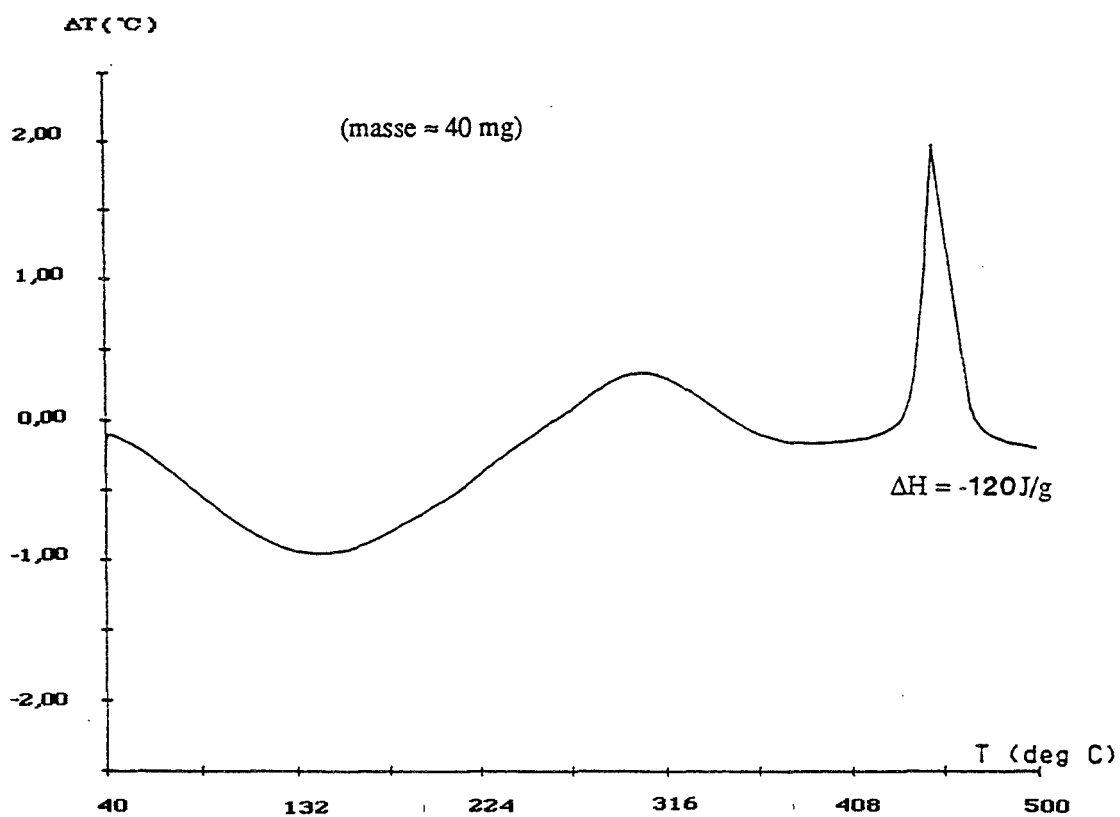


Figure 5.a. : thermogramme de la décomposition du précurseur sous oxygène.

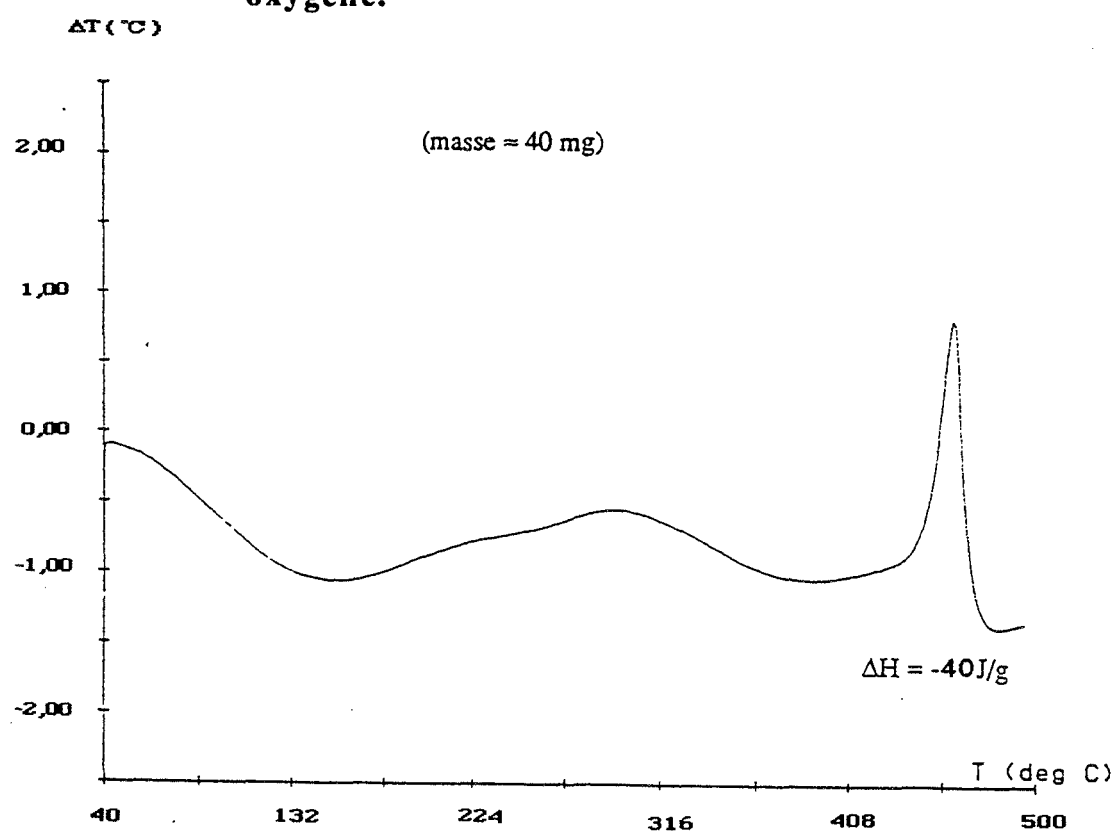
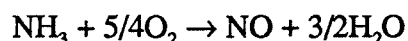


Figure 5.b. : thermogramme de la décomposition du précurseur sous azote.

Les enthalpies de cristallisation $\Delta_R H_c$ et de désorption $\Delta_R H_d$ ne dépendent pas de la nature des gaz étrangers présents dans l'atmosphère gazeuse. La variation d'intensité du pic exothermique doit faire intervenir un autre phénomène qui doit apparaître uniquement sous atmosphère oxydante. Nous pouvons alors proposer comme interprétation une réaction avec l'oxygène de l'ammoniac dégagé pour donner du monoxyde d'azote (NO) :



Le pic exothermique observé à 450°C sous oxygène correspond alors à l'addition de trois phénomènes : la cristallisation du molybdate de nickel (phénomène exothermique), la désorption d'ammoniac (phénomène endothermique) et l'oxydation de NH_3 en NO en présence d'oxygène. Cette dernière réaction est fortement exothermique, ce qui explique l'importante variation d'intensité du pic lorsque nous changeons l'atmosphère gazeuse de la calcination.

Cette oxydation est toujours permise ($\Delta_R G^0$ en $\text{kJ.mol}^{-1} = -452,9 - 0,089 T$), mais sa cinétique peut être lente aux basses températures et en l'absence de catalyseur.

Il faut donc préciser ce qui pourrait rendre cette réaction observable dans le cas de notre expérience.

1.2.4. Influence du creuset

Une méthode pour obtenir avec un bon rendement (0,98) du monoxyde d'azote à partir de NH_3 et O_2 consiste à se placer à une température élevée (900°C) et à utiliser du platine rhodié comme catalyseur : un temps de contact de 3 millisecondes suffit pour réaliser l'opération [4].

Sachant cela, nous pensons que le creuset de platine utilisé en A.T.D. peut servir de catalyseur à cette réaction et ainsi rendre observable l'oxydation de NH_3 en NO dès 450°C.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons reconduit l'expérience en remplaçant le creuset de platine par un creuset de quartz (figure 6.a.).

Le pic exothermique observé à 450°C est alors de l'ordre de -60 J.g^{-1} lorsque le creuset est en quartz et de -120 J.g^{-1} lorsque le creuset est en platine.

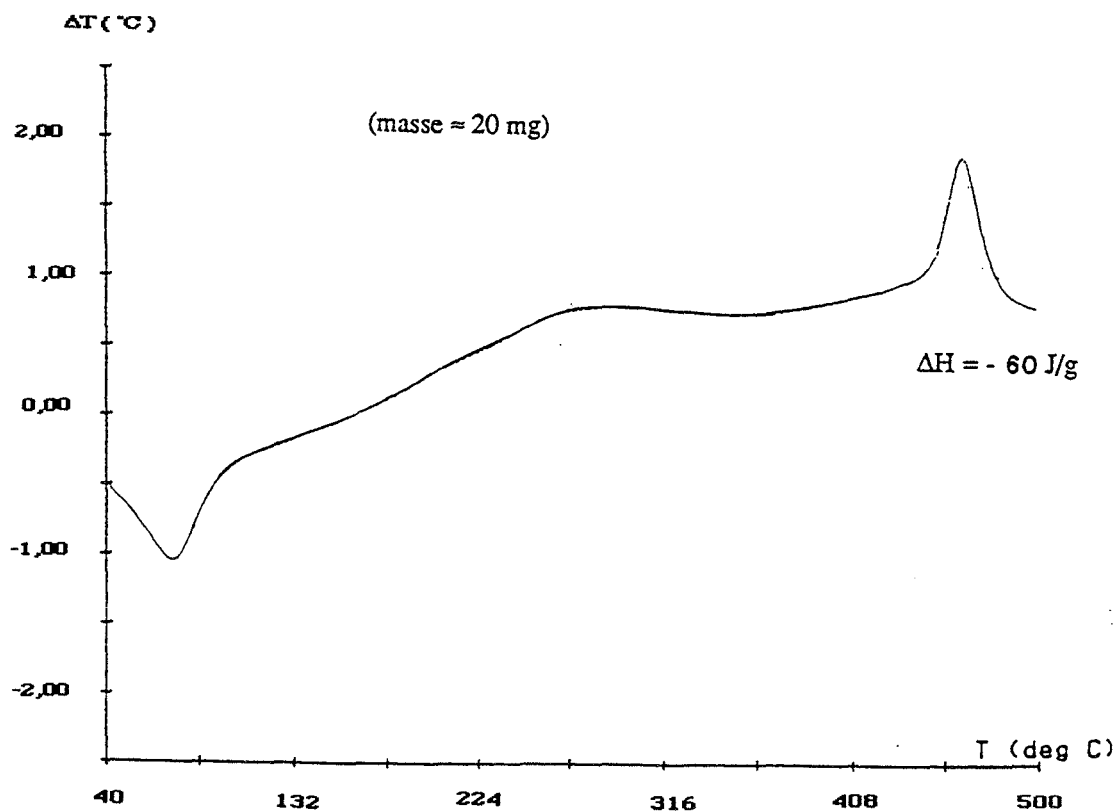


Figure 6.a. : thermogramme de la décomposition du précurseur dans un creuset en quartz sous balayage d'oxygène.

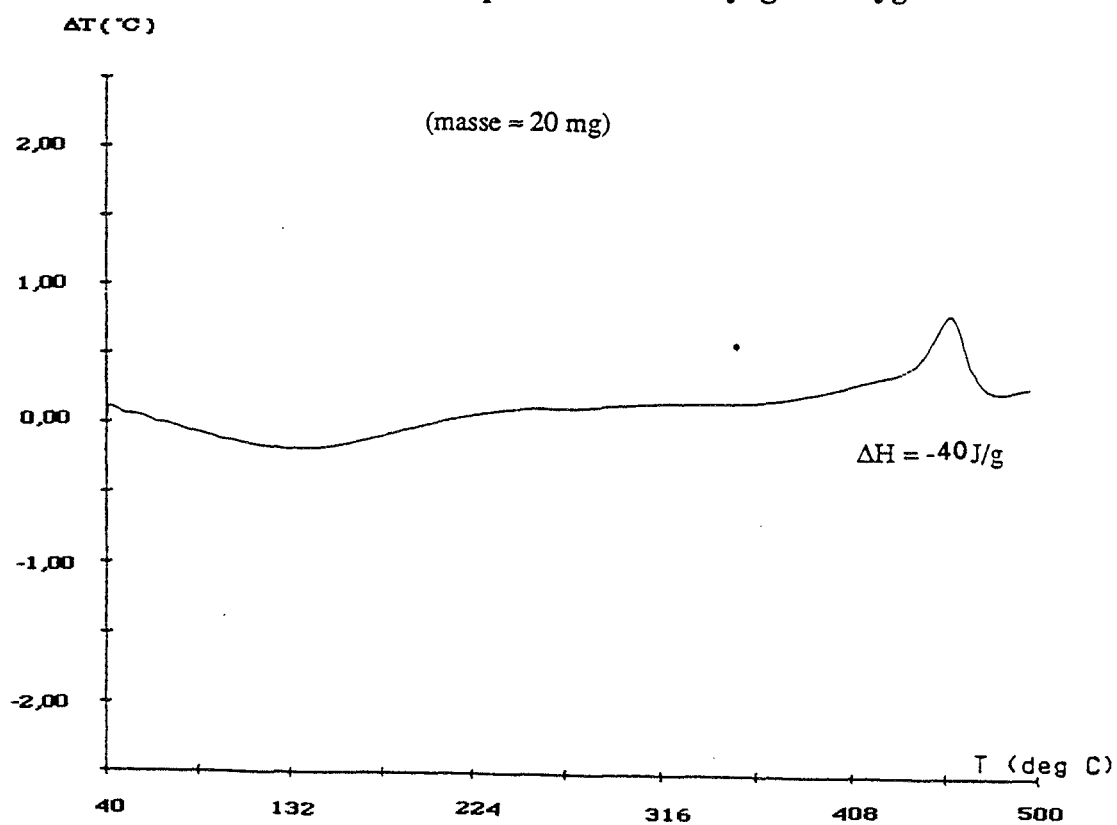


Figure 6.b. : thermogramme de la décomposition du précurseur dans un creuset en quartz sous balayage d'azote.

Si l'échantillon est calciné sous balayage d'azote (figure 6.a.), les résultats sont identiques quelle que soit la nature du creuset ($\Delta H = -40 \text{ J.g}^{-1}$).

Nous pouvons donc conclure que le creuset de platine catalyse l'oxydation de NH_3 en NO lorsque l'échantillon est placé sous balayage d'oxygène. Les conditions cinétiques ne sont cependant pas optimales et la réaction d'oxydation n'est sans doute que partielle. Quelles que soient les conditions de calcination, nous obtenons du molybdate de nickel phase β à 450°C .

2. Caractérisation du molybdate de nickel "ex ammonium"

Pour la plupart des expériences décrites ci-après, le molybdate de nickel est obtenu après avoir placé le précurseur dans le four de calcination pendant 15 h à 550°C . Après un traitement à cette température, le produit obtenu est bien cristallisé et sa surface spécifique stabilisée par le traitement thermique de longue durée.

2.1. Analyse élémentaire

Les expériences d'analyses élémentaires sont faites au laboratoire d'analyses du C.N.R.S. de Solaize.

Le dosage du nickel et du molybdène se fait par spectrométrie d'émission atomique à plasma. Le dosage de l'oxygène se fait en deux étapes : pyrolyse du produit dans un creuset de graphite et détection par infrarouge du dioxyde de carbone formé par réaction entre le carbone du creuset et l'oxygène du produit analysé. Les résultats sont donnés avec 2 % d'erreur.

Le nombre moyen d'atome d'oxygène présent dans NiMoO_4 "ex ammonium" est estimé à 3,7 au lieu de 4, le nombre de nickel à 0,95 et le nombre de molybdène de 0,97. Le rapport Ni/Mo est alors de 0,98.

Le produit est proche de la stoechiométrie puisque le rapport Ni/Mo est voisin de 1.

2.2. Identification par diffraction des rayons X

Le diffractogramme du molybdate de nickel stoechiométrique "ex ammonium" est obtenu en suivant les conditions expérimentales utilisées pour l'étude du précurseur. La mesure se fait à température ambiante.

Le diffractogramme obtenu présente les raies caractéristiques du molybdate de nickel phase α (figure 7). Le produit a un système cristallin monoclinique ($a = 9,509 \text{ \AA}$, $b = 8,759 \text{ \AA}$, $c = 7,667 \text{ \AA}$, $\beta = 113^\circ$) [9, 10].

Nous rappelons que le molybdate de nickel possède deux phases polymorphiques qui peuvent être distinguées par leur structure cristalline :

- la phase basse température ou phase α qui a la même structure que le $\text{CoMoO}_4 \alpha$ (environnement de l'atome de molybdène octaédrique) ;
- la phase haute température ou phase β qui possède la même structure que le $\text{MnMoO}_4 \alpha$ où l'atome de molybdène a un environnement tétraédrique [11].

2.3. Taille de grain

La taille de grain a été évaluée par microscopie électronique à balayage (figure 8).

Le produit se présente sous forme d'agglomérats de petits bâtonnets d'une longueur maximale de $1 \mu\text{m}$.

2.4. Surface spécifique

La surface spécifique est mesurée par la méthode d'adsorption de gaz. L'appareil utilisé est un B.E.T. de type A.S.A.P. 2010.

Le produit est dégazé pendant une demi heure à 80°C avant le début de la mesure. La surface spécifique mesurée est d'environ $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

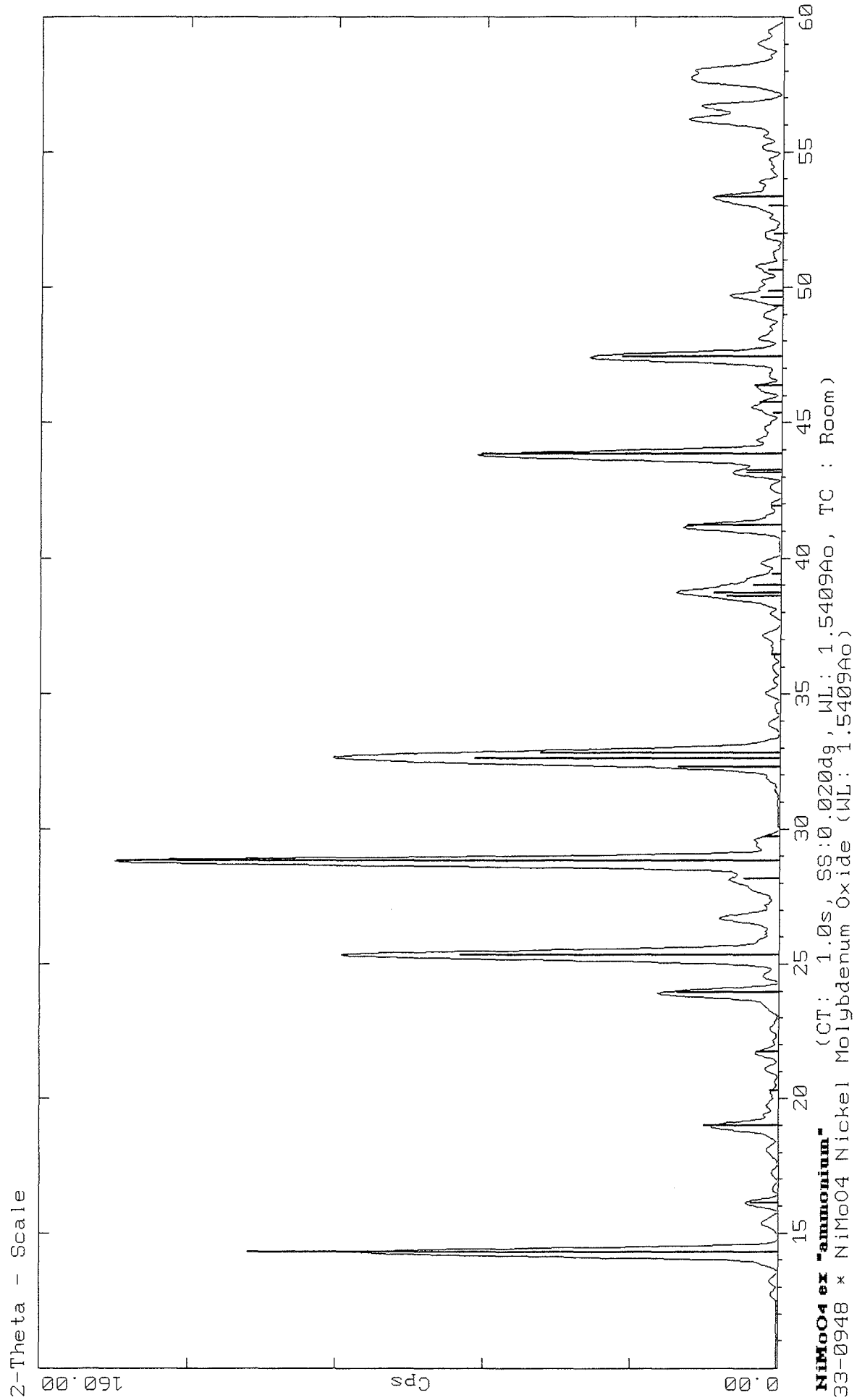


Figure 7 : diffractogramme du molybdate de nickel "ex ammonium".

2.5. Masse volumique

Une valeur moyenne de la masse volumique du produit est calculée à partir de 30 mesures obtenues avec un pycnomètre à hélium. Le résultat donne une masse volumique égale à $4,7074 \text{ g.cm}^{-3} \pm 0,01$.

Connaissant le nombre d'atomes de nickel, de molybdène et d'oxygène déterminé par l'analyse élémentaire, et pouvant calculer le volume de la maille connaissant le système cristallin, nous pouvons déduire la masse volumique :

$$\rho_{\text{th}} = \frac{\text{masse de solide dans la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{Z M}{N V_{\text{maille}}}$$

avec M : masse molaire du produit

Z : nombre de groupements formulaires par maille

V_{maille} : le volume de la maille

N : nombre d'Avogadro

Connaissant :

$$V_{\text{maille}} = a \times b \times c \times \cos(\beta - 90^\circ)$$

$$= 587,3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

et la masse molaire du molybdate de nickel parfaitement stoechiométrique :

$$M = 218,64 \text{ g}$$

la valeur de la masse volumique théorique est égale à de $4,945 \text{ g.cm}^{-3}$.

La masse volumique calculée à partir d'une masse molaire "expérimentale" déterminée par les résultats d'analyse élémentaire est évaluée à $4,7071 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale obtenue par pycnométrie à hélium.

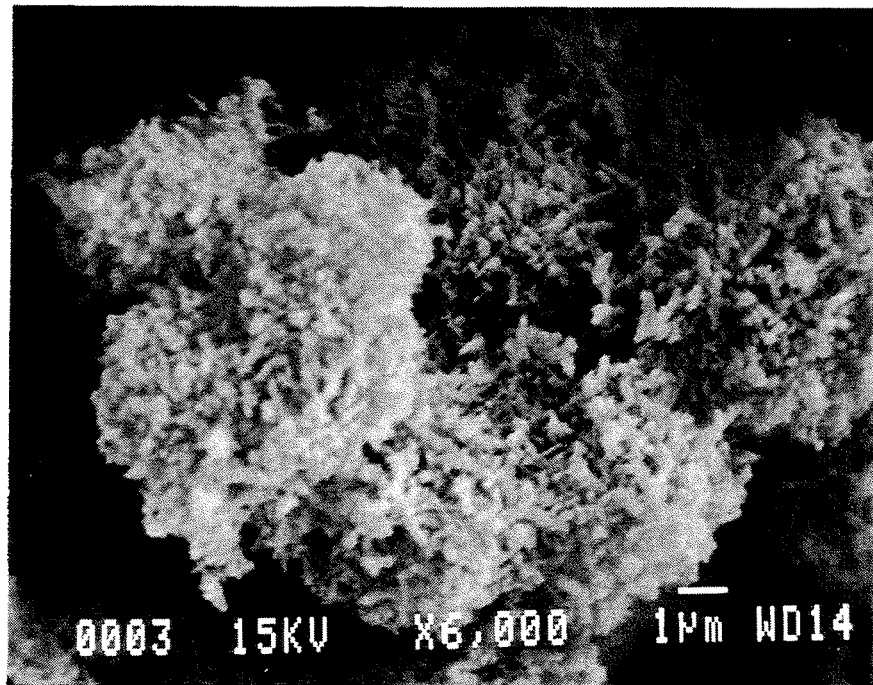


Figure 8 : photographie obtenue par microscopie électronique à balayage du précurseur calciné sous oxygène 15 h à 550°C.

2.6. Analyse thermique

L'étude par A.T.D. de la calcination à 800°C et du refroidissement contrôlé du molybdate de nickel "ex ammonium" (figure 9) permet de mettre en évidence les transitions de phase polymorphique et d'en déterminer les températures et les enthalpies.

Nous remarquons que la transition $\alpha \rightarrow \beta$ a lieu à une température d'autant plus élevée que nous augmentons le nombre de calcination. La transition inverse, qui a lieu lors du refroidissement se situe à la même température ($T = 170^\circ\text{C}$) quel que soit le cycle.

La transition $\alpha \rightarrow \beta$ est plus difficile à réaliser à chaque cycle.

L'intensité des pics, directement liée à l'enthalpie de transition de phase est de moins en moins forte à chaque calcination supplémentaire (tableau 2).

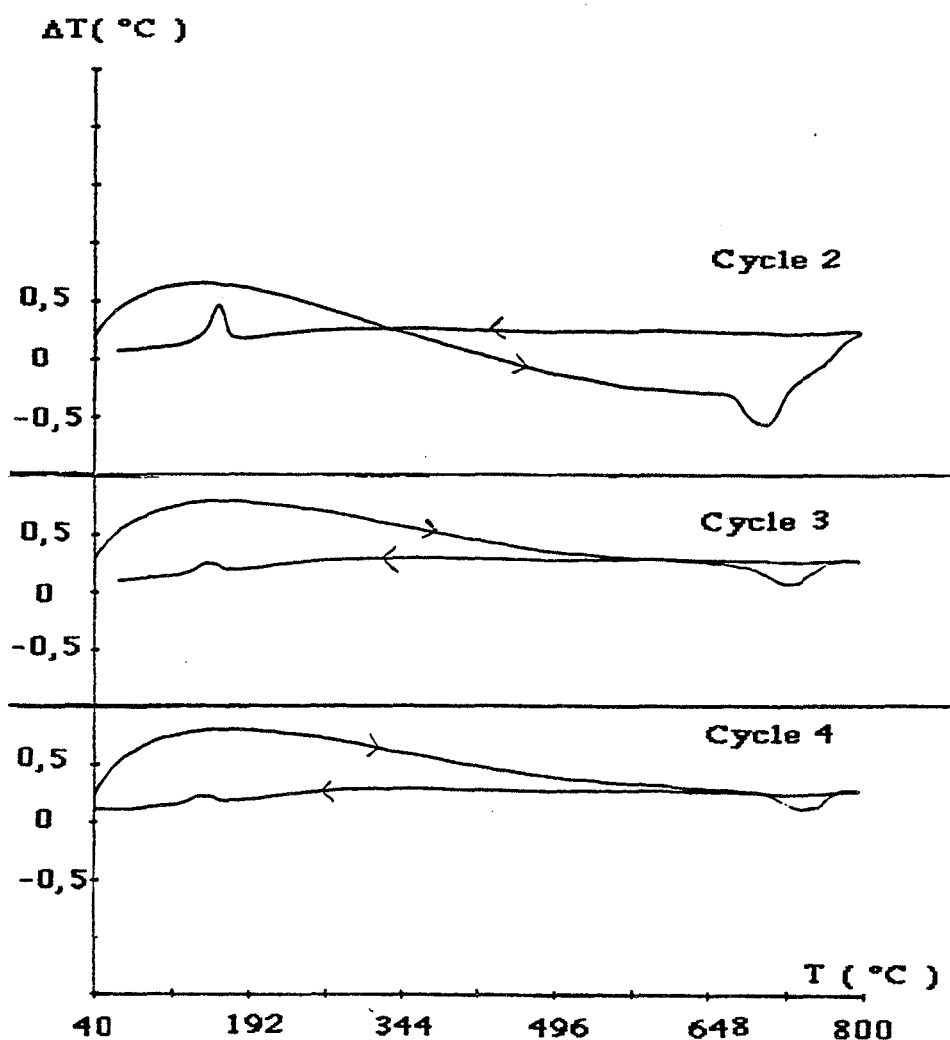


Figure 9 : cycles de montée et descente en température sous balayage d'oxygène, dans un creuset de platine.

	ΔH transition $\alpha \rightarrow \beta$ (J.g ⁻¹)	ΔH transition $\beta \rightarrow \alpha$ (J.g ⁻¹)	T(°C) transition $\alpha \rightarrow \beta$
1er cycle	précurseur \rightarrow NiMoO ₄ β pas de transition $\alpha \rightarrow \beta$	-3	
2ème cycle	24	-5	685
3ème cycle	18	-2	729
4ème cycle	13	-1,5	748

Tableau 2 : températures et enthalpies de transitions polymorphiques.

L'enthalpie de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ diminue à chaque cycle, ce qui laisse penser que la quantité de phase α à transformer en phase β lors de la montée en température diminue à chaque cycle. De même, la quantité de phase β qui se retransforme en phase basse température lors du refroidissement est moindre et l'enthalpie diminue à chaque cycle. La phase β est alors stabilisée à température ambiante.

En effet, une analyse par diffraction des rayons X après le premier, le deuxième et le quatrième cycle met en évidence la présence de phase β stabilisée à température ambiante dans le produit ayant subi quatre cycles de montée en température alors que les diffractogrammes des produits après un ou deux cycles de calcination présentent uniquement les raies caractéristiques de la phase α .

Nous avons vu que lors de la calcination à 800°C, il peut se produire une légère perte de MoO_3 . Cet appauvrissement en MoO_3 étant de plus en plus important au fil des cycles de calcination, le produit devient alors plus riche en nickel. Or, d'après Mazzocchia [12], un enrichissement en nickel favorise la stabilisation de la phase haute température à température ambiante : nos résultats sont donc cohérents avec cette observation. La température des transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ peut également varier en fonction de la température de calcination du précurseur [13].

2.7. Thermoluminescence

Cette technique permet de mettre en évidence les défauts cristallins présents dans le produit étudié [14].

Après avoir déposé par enduction environ 5 mg de la poudre à étudier sur un support en aluminium, l'échantillon est chauffé progressivement pour éliminer le rayonnement de tribo-thermoluminescence.

Le résultat de tribo-thermoluminescence obtenu dans le cas du produit stoechiométrique "ex ammonium" n'est pas exploitable car le signal est peu intense.

L'expérience de thermoluminescence, à proprement parler, consiste à irradier l'échantillon de façon à remplir avec des charges électriques, les pièges de l'édifice cristallin constitués par les défauts.

Le rayonnement choisi doit être suffisamment énergétique, nous avons adopté un rayonnement X ($i = 2 \text{ mA}$, $V = 45 \text{ kV}$ anticathode de tungstène, débit de kerna dans l'air = $0,039 \text{ Gy/min}$). L'irradiation se fait à -196°C et dure une demi-heure (environ $1,2 \text{ Gy}$).

Deux minutes plus tard, une seconde étape consiste à chauffer l'échantillon progressivement jusqu'à 400°C sous air pour libérer les électrons piégés en leur fournissant une énergie thermique croissante.

Les thermogrammes obtenus présentent des pics caractéristiques du nombre et de la profondeur des pièges représentés respectivement par l'intensité du pic et de la température d'apparition de ce pic.

Dans le cas du molybdate de nickel étudié ici, aucun pic de thermoluminescence n'est obtenu. Nous pouvons attribuer cette absence de signal à la présence d'une forte teneur de Ni^{2+} dans la matrice cristalline, ce qui a pour effet l'extinction de toute luminescence. Cet ion est connu comme "centre-poison". Les bandes d'absorption de cet ion sont très larges et couvrent l'UV et le visible.

Cet ion absorbe toute émission, y compris la sienne, de telle façon qu'aucune transition radiative n'a lieu [14].

Les molybdates quand ils ne sont pas associés à des centres poisons donnent un signal en thermoluminescence et ont une bande de transfert de charge qui commence à 300 nm . Par exemple, le molybdate de strontium pur produit une bande d'émission autour de 530 nm [15,16].

2.8. Emission exoélectronique thermostimulée (E.E.T.S.)

L'émission exoélectronique thermostimulée est une méthode qui permet d'étudier les défauts cristallins présents à la surface des solides (couche de 10 nm).

Nous allons par cette technique étudier le molybdate de nickel de façon à caractériser ses défauts cristallins de surface qui peuvent avoir un rôle déterminant dans la catalyse.

Les pièges à électrons responsables de l'E.E.T.S. doivent être proches de la surface, c'est-à-dire à une distance inférieure au libre parcours moyen d'un électron, pour avoir une probabilité non nulle de sortir du cristal.

Plusieurs modèles théoriques proposent des interprétations, nous pouvons les classer en deux catégories :

- les modèles de volume, pour lesquels les pièges de surface sont de même nature que les pièges de volume ;
- les modèles de surface, dans lesquels, seules les couches de sorption à la surface du solide interviennent, le cristal ne jouant que le rôle de substrat.

Le principe de la mesure d'E.E.T.S. consiste à relier le solide étudié à une électrode tandis qu'une autre électrode, située à une certaine distance, est portée à un potentiel positif par rapport à l'échantillon. Avant la mesure, l'échantillon est excité par un rayonnement d'énergie suffisante. Il est ensuite chauffé, et les électrons thermostimulés émis hors du cristal sont accélérés vers l'anode collectrice.

Dans le cas du molybdate de nickel "ex ammonium", un signal très faible et non exploitable est enregistré. Aucun résultat significatif ne sera obtenu pour les autres produits étudiés par la suite.

2.9. Conductivité électrique

Le produit est pastillé et un dépôt d'or est effectué sur les deux faces de la pastille cylindrique laissant la surface latérale non recouverte. (épaisseur moyenne des pastilles : environ 0,75 mm).

Cet or permet d'établir des contacts électriques et soumis à un d.d.p. ($E = 2 \text{ V}$), le produit laisse passer un courant entre les deux électrodes.

L'échantillon est placé sous balayage d'azote dans un four dont la température est fixée à 500°C.

Un courant continu traverse l'échantillon et une valeur de conductance est mesurée [17,18].

Nous étudions la variation de la conductance en fonction de la pression d'oxygène. La conductivité étant le rapport entre la conductance et l'épaisseur de la pastille, la variation de la conductance pourra être assimilée à la variation de conductivité.

La loi d'évolution de la conductance en fonction de la pression partielle d'oxygène permet de conclure si l'échantillon a une conductivité de type p ou de type n, la conductance diminuant lorsque la pression d'oxygène augmente dans un cas de type n et augmentant dans un cas de type p.

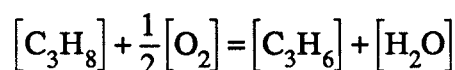
Le molybdate de nickel "ex ammonium" présente une conductivité de type p par trou d'électron (h^{\cdot}) déterminée à partir de la loi de variation de la conductivité en fonction de la pression d'oxygène, les équations permettant de la modéliser et les interprétations seront traitées ultérieurement dans un paragraphe regroupant tous les résultats de conductivité (voir Chapitre B, paragraphe II.1.7.).

Après nous être intéressé aux propriétés physico-chimiques du molybdate de nickel stoechiométrique "ex ammonium", nous allons maintenant aborder les propriétés catalytiques du produit en commençant par l'étude cinétique de la déshydrogénation du propane en propène.

II. Etude cinétique de la déshydrogénation du propane en propène sur un molybdate de nickel stoechiométrique préparé par voie "ammonium"

La réaction de déshydrogénation oxydante du propane en propène est la première étape dans la fabrication de l'acide acrylique.

La réaction de déshydrogénation du propane s'écrit :



Seule cette première étape fera l'objet d'une étude cinétique, en précisant la conversion et la sélectivité de la transformation :

$$\text{Conversion} = \frac{\text{nombre de mole de réactant transformé}}{\text{nombre de mole de réactant total}}$$

Dans notre cas, le réactant sera le propane et la sélectivité :

$$\text{Sélectivité} = \frac{\text{nombre de mole d'un produit formé}}{\text{nombre de mole d'un réactant transformé}}$$

Le produit intéressant pour nous est le propène dont la sélectivité sera déterminée par rapport au propane.

Le rendement en propène est le produit de la conversion en propane et de la sélectivité en propène et représente le rapport de la quantité de propène formé sur la quantité de propane total.

1. Etude expérimentale

1.1. Conditions expérimentales

Les essais catalytiques sont conduits dans un réacteur tubulaire en quartz (figure 10). Le volume total du réacteur est de 30 cm^3 , son diamètre de 1 cm et la longueur de la partie contenant le catalyseur de 10 cm. Cette partie catalytique est remplie par un mélange de 0,5 g de catalyseur et d'environ 10 g de carborundum (SiC) pulvérulent ($150\text{ }\mu\text{m}$), matériau connu pour favoriser les transferts de chaleur. Sa présence permet d'évacuer la chaleur dégagée lors de la réaction : le réacteur reste isotherme.

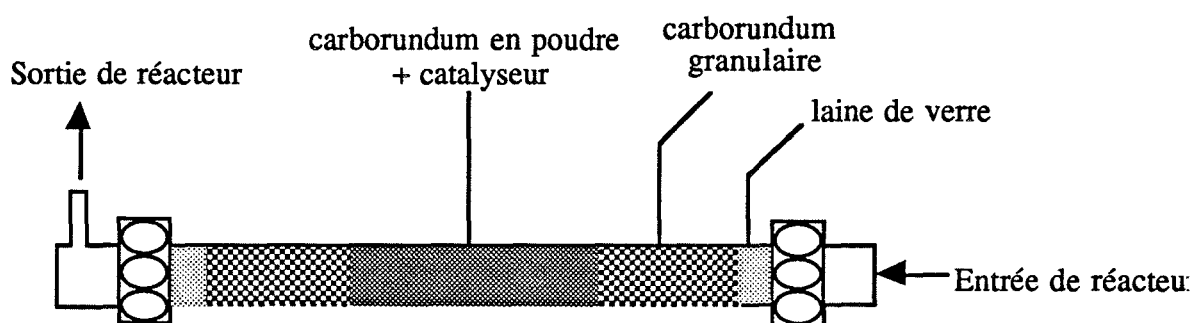


Figure 10 : schéma du réacteur catalytique.

Le catalyseur utilisé est du molybdate de nickel α obtenu après chauffage du précurseur 2 h à 550°C (surface spécifique : $50\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Nous savons que la phase haute température du molybdate de nickel donne de meilleurs résultats catalytiques en ce qui concerne la sélectivité en propène [6]. Le réacteur est alors porté à la température de 675°C pendant 1 h sous balayage d'oxygène et d'hélium de façon à obtenir la phase β du catalyseur stoechiométrique (surface spécifique : $30\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). La surface spécifique a été estimée égale à celle de la phase α' obtenue après refroidissement.

Après ce traitement, le réacteur est refroidi jusqu'à la température de réaction. Quand celle-ci est stable, le propane est introduit.

Les expériences sont faites à pression atmosphérique, et le mélange gazeux constitué d'oxygène, de propane et d'hélium traverse le réacteur avec une vitesse de 15 l.h^{-1} ($4,16 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Les produits de réaction (CO_x , C_3H_6 et $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (figure 11). L'oxygène, l'hélium et le monoxyde de carbone sont séparés et analysés avec un tamis moléculaire 5A, le propène, le propane et l'acroléine avec une colonne de type porapak QS. Les deux colonnes sont montées en série et connectées soit à un chromatographe équipé d'un détecteur à conductivité thermique (T.C.D.) soit à un chromatographe muni d'un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.).

La réaction est étudiée à 3 températures : 470, 500 et 515°C. La perte de charge n'excède pas 20 %, les conversions en propane sont toujours inférieures à 9 % et les sélectivités en propène supérieures à 83 %. Elles atteignent même 99 % pour les faibles taux de conversion.

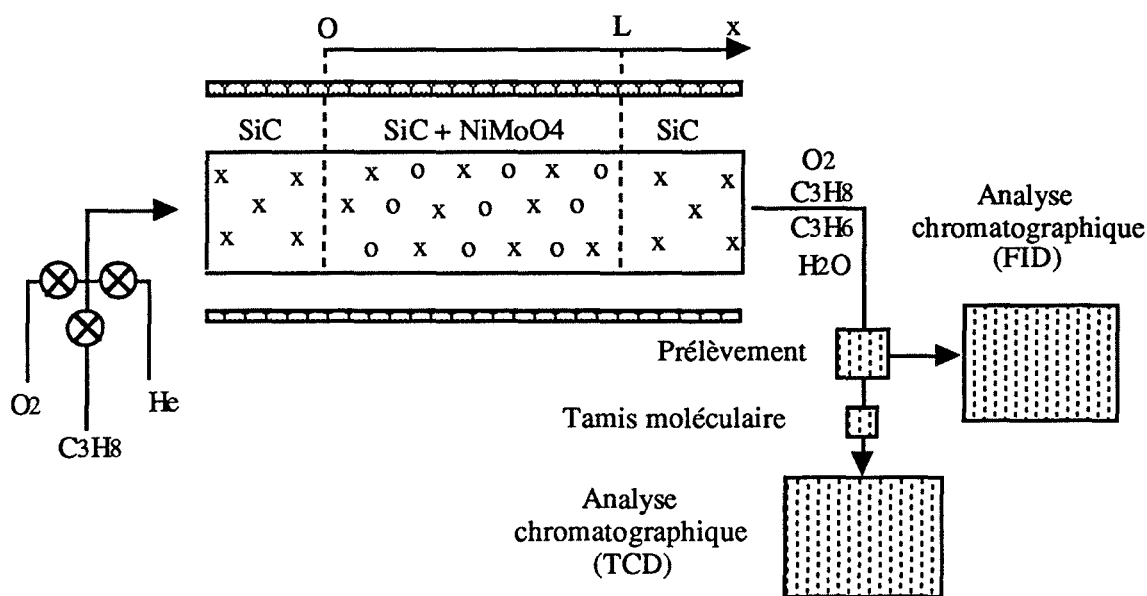


Figure 11 : montage d'essais catalytiques.

1.2. Influence de la masse de catalyseur

Les pressions partielles de propane, d'oxygène et d'hélium sont fixées respectivement à 15 kPa, à 18 kPa et à 67 kPa. La température est de 500°C et le débit gazeux de 15 l.h^{-1} ($4,16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Les vitesses absolues de formation du propène sont mesurées en sortie du réacteur dans lequel des quantités variables de catalyseur ont été successivement introduites (de 0,05 g à 0,75 g de catalyseur α) (figure 12). Le catalyseur est préalablement chauffé une heure à

675°C de façon à conduire les tests catalytiques avec la phase β , phase haute température plus sélective.

La vitesse absolue de formation du propène mesurée en sortie de réacteur est une droite en fonction de la masse de catalyseur utilisée (coefficient de corrélation linéaire = 0,95).

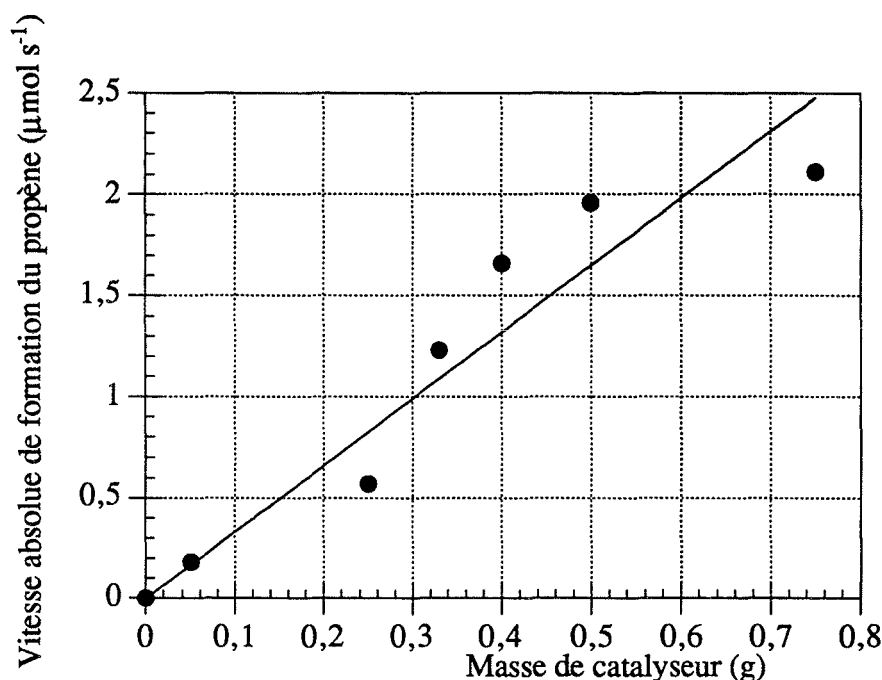


Figure 12 : vitesse absolue mesurée en sortie de réacteur en fonction de la masse.

Cette proportionnalité entre la vitesse et la masse de catalyseur n'est pas contraire au fait que la réaction est contrôlée par un régime chimique.

1.3. Influence de la pression de propane

Dans un premier temps, la pression d'oxygène est fixée à $18 \cdot 10^3$ Pa et la pression de propane varie de $2,5$ à $20 \cdot 10^3$ Pa. Une pression variable d'hélium complète le mélange gazeux jusqu'à atteindre 10^5 Pa.

La vitesse absolue de formation du propène mesurée en sortie de réacteur de longueur L (\mathcal{R}_L) est directement proportionnelle à la pression de propane introduite ($P_{C_3H_8}(0)$) (figure 13). La répétabilité des résultats est bonne (maximum 2 %) et chaque valeur est la moyenne de plusieurs tests.

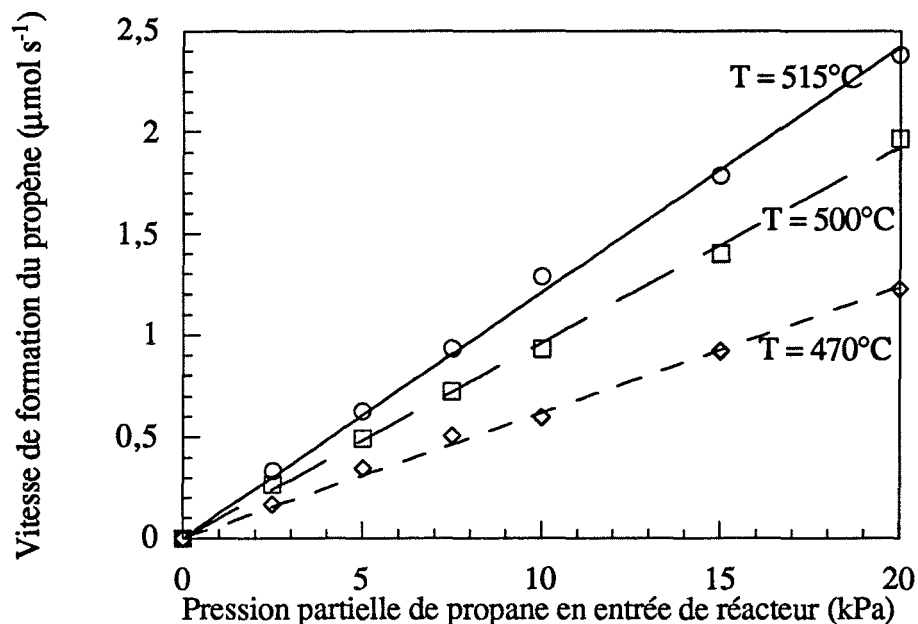


Figure 13 : vitesse absolue de formation du propène mesurée en sortie de réacteur en fonction de $P_{\text{C}_3\text{H}_8}(0)$.

Dans une première approche, nous pouvons écrire :

$$\mathcal{R}_L = a(T, P_{\text{O}_2}) P_{\text{C}_3\text{H}_8}^m(0)$$

m : étant l'ordre apparent de la réaction par rapport au propane

$a(T, P_{\text{O}_2})$: étant une constante dépendant de la température (T) et de la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}).

Nous obtenons comme valeur moyenne de m , $0,95 (\pm 0,01)$ soit un ordre 1 par rapport au propane.

1.4. Influence de la pression d'oxygène

La pression de propane est maintenant fixée à $15 \cdot 10^3$ Pa, et la pression d'oxygène varie de 2 à $20 \cdot 10^3$ Pa, ce mélange étant complété par de l'hélium de façon à avoir la pression totale égale à 10^5 Pa.

Pour les trois températures étudiées, la vitesse absolue de formation du propène mesurée en sortie de réacteur n'est pas affectée par la pression d'oxygène introduite (figure 14).

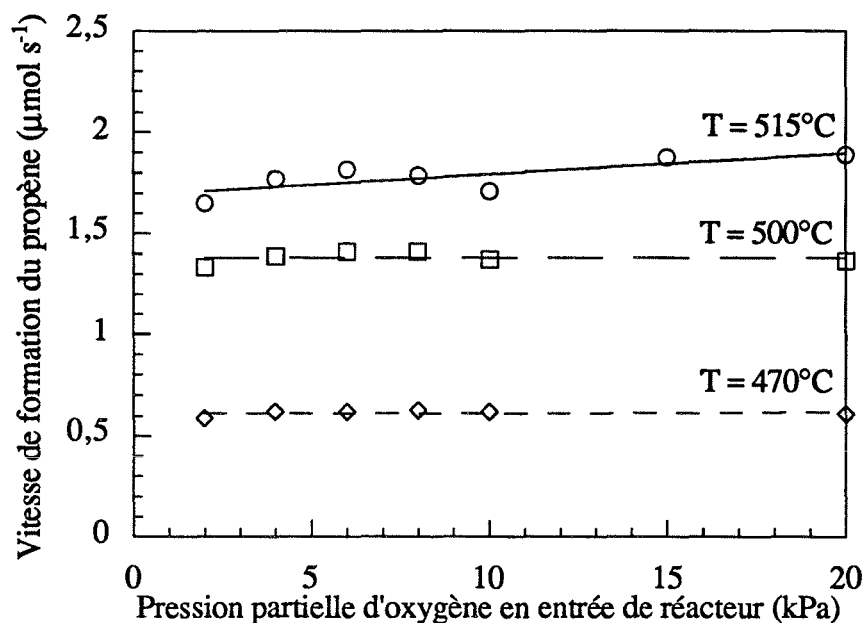


Figure 14 : vitesse absolue de formation du propène mesurée en sortie de réacteur en fonction de $P_{O_2}(0)$.

Comme nous l'avons fait précédemment, nous pouvons calculer l'ordre apparent n de la réaction par rapport à l'oxygène, en écrivant :

$$\mathcal{R}_L = b(T, P_{C_3H_8}) P_{O_2}^n(0)$$

$b(T, P_{C_3H_8})$: constante fonction de T et $P_{C_3H_8}$.

La valeur moyenne de n est $\langle n \rangle$ telle que : $\langle n \rangle = 0,025 (\pm 0,02)$.

Nous pouvons conclure à un ordre 0 par rapport à l'oxygène et écrire l'expression obtenue expérimentalement de la vitesse de formation du propène mesurée en sortie de réacteur :

$$\mathcal{R}_{L_{exp}} = \alpha(T) P_{C_3H_8}^1(0) P_{O_2}^0(0)$$

$\alpha(T)$ étant une constante dépendant de la température (T).

1.5. Influence de la température

La réaction est conduite à trois températures, ce qui permet de calculer l'énergie d'activation apparente de la déshydrogénation oxydante du propane en propène en écrivant :

$$\mathcal{R}_L = A P_{\text{C}_3\text{H}_8}(0) e^{-E_a/RT}$$

En calculant une valeur moyenne des pentes des droites $\ln \mathcal{R}_L$ en fonction de $1/T$, nous déduisons $E_{a,\text{app}} = 77 \text{ kJ.mol}^{-1} (\pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1})$.

2. Evaluation théorique des conditions de fonctionnement du réacteur

2.1. Calcul de temps de passage des gaz à travers le réacteur

La partie centrale du réacteur contenant le catalyseur mélangé à du SiC est un cylindre d'environ 10 cm de long et d'un centimètre de diamètre, son volume est de $7,8 \text{ cm}^3$.

Si nous admettons que l'empilement des grains du catalyseur ($1 \mu\text{m}$) et de SiC ($150 \mu\text{m}$) est aléatoire et dense, le volume poreux représente 30 % du volume total, soit $2,35 \text{ cm}^3$.

Le débit gazeux en fût vide est de 15 l.h^{-1} .

Le temps de passage du gaz à travers le réacteur catalytique est de 0,56 s.

2.2. Calcul de l'échauffement dû à la réaction

Sachant que le mélange est composé de 18 % d'oxygène, 15 % de propane et 67 % d'hélium, nous calculons qu'un débit de $0,12 \text{ mole.h}^{-1}$ d'oxygène, $0,10 \text{ mole.h}^{-1}$ de propane, $0,45 \text{ mole.h}^{-1}$ d'hélium, soit au total $1,86.10^{-4} \text{ mole}$ gazeuse traverse le lit catalytique chaque seconde.

La conversion en propane en sortie de réacteur atteint 9 % au maximum donc le nombre de mole de propane transformé en une heure vaut de 0,009 au maximum.

Le $\Delta_r H^0$ est égal à $-117227 \text{ J.mole}^{-1}$ de propane [19], l'enthalpie due à la réaction dégagée en une heure est de 1,06 kJ et la puissance de 0,29 W.

Nous faisons l'hypothèse que la chaleur est évacuée uniquement par le flux gazeux ; nous écrivons :

$$\sum n c_p \frac{dT}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} = 0,29 \text{ W}$$

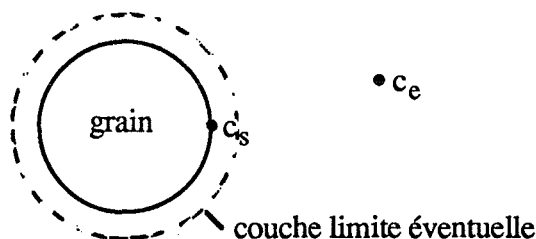
La chaleur spécifique molaire du mélange est calculée d'après les valeurs de $c_{p_{H_2}} = 20,786$, $c_{p_{O_2}} = 33,54$ et $c_{p_{C_3H_8}} = 152 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ données dans des tables [20]. Nous obtenons $c_{p_{\text{mélange}}} = 42,77 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Nous en déduisons que l'échauffement du réacteur atteindrait au maximum 35 degrés avec les consignes fixées, et en négligeant les fuites thermiques à travers les parois et l'intervention du carborundum qui permet l'évaluation latérale de la chaleur dégagée lors de la réaction.

De plus, le calcul est fait pour la valeur de conversion maximale obtenue dans notre étude et nous obtenons toujours des résultats en-deçà de cette valeur. L'échauffement sera donc bien moindre dans tous les cas.

2.3. Rôle de la diffusion externe

Dans notre cas, nous effectuons une mesure de la vitesse absolue $\mathcal{R}_L \text{ (mol.s}^{-1})$ et nous désirons savoir s'il y a des limitations externes du transfert de matière, c'est-à-dire estimer les concentrations en propane dans le gaz soit près de la surface du grain c_s , et soit loin du grain c_e . Nous nous plaçons dans le cas où aucune porosité interne n'est envisagée.



Nous supposons connues les propriétés du fluide et du catalyseur.

Nous définissons la fraction de résistance externe [21] :

$$f_e = 1 - \frac{c_s}{c_e} = \frac{\bar{r} V_s}{k_D c_e}$$

avec : c_s : concentration en propane à la surface du grain (mol.m^{-3})

c_e : concentration en propane loin du grain

Si $c_s = c_e$, nous pourrions conclure qu'il n'y a pas de transfert externe.

\bar{r} : vitesse apparente de réaction par rapport au volume de solide catalytique ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$)

k_D : coefficient de transfert de matière (m.s^{-1})

V_s : rapport entre le volume et la surface du grain.

Le grain est assimilé à une sphère : $V_s = d_p/6$.

→ Calcul de \bar{r} :

$$\bar{r} = \frac{\mathcal{R}_L}{\tau V_r (1 - \phi)}$$

avec : \mathcal{R}_L : vitesse absolue de formation du propène mesurée en sortie de réaction

Application numérique : dans les conditions suivantes :

$T = 500^\circ\text{C}$

$P_{\text{C}_3\text{H}_8}(0) = 15.10^3 \text{ Pa}$

$P_{\text{O}_2}(0) = 18.10^3 \text{ Pa}$

$P_{\text{He}}(0) = 67.10^3 \text{ Pa}$

$\mathcal{R}_L = 1,5.10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$

τ : fraction volumique de catalyseur dans le lit solide = 0,031

V_r : volume apparent de la partie catalytique (gaz + solide) = $7,8.10^{-6} \text{ m}^3$

$V_r (1 - \phi)$: volume de solide catalytique ($\text{SiC} + \text{NiMoO}_4$) dans le lit

ϕ : porosité = 0,3,

d'où $\bar{r} = 8,7 \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$.

Le calcul de k_D est développé dans l'Annexe 2.

Nous obtenons une valeur de $k_D = 330 \text{ m.s}^{-1}$.

Connaissant V_s dans le cas d'une sphère et c_e , la concentration en propane loin du grain ($c_e = 2,33 \text{ mol.m}^{-3}$), nous calculons :

$$\begin{aligned} f_e &= \frac{\bar{r} V_s}{k_D C_e} = 1,88.10^{-9} \approx 0 \\ &= 1 - \frac{c_s}{c_e} \end{aligned}$$

donc $c_s = c_e$.

Les concentrations en propane mesurée à la surface du grain ou loin du grain sont égales, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de diffusion externe.

2.4. Rôle de la diffusion interne

Chaque grain sphérique de catalyseur présente des pores dans lesquels une diffusion peut intervenir.

Pour déterminer l'influence du transport interne, nous pouvons adopter le critère de Thiele modifié ϕ'_s qui est fondé sur des grandeurs observables [21].

$$\phi'_s = \frac{\bar{r} V_s^2}{D_e c_s}$$

avec D_e la diffusivité effective ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Si ϕ'_s est très petit, il n'y a pas de limitation diffusionnelle interne.

La diffusivité effective du propane dans le mélange hélium, oxygène, propane est estimée à $2,6.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $\phi_s' = 1,23.10^{-10}$ (voir Annexe 3).

La valeur critique de Thiele étant très faible, nous concluons à l'absence de transfert interne. La réaction se fait donc en régime chimique.

3. Modélisation de la réaction

3.1. Mécanisme

Nous nous proposons, dans ce paragraphe, d'écrire un mécanisme réactionnel modélisant la déshydrogénation du propane en propène.

Certains auteurs proposent des mécanismes faisant intervenir des radicaux libres [22, 23], mais la plupart des travaux consacrés à cette réaction rendent compte d'un mécanisme d'oxydoréduction [24].

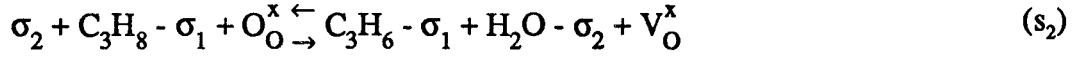
Nous avons vu que la réaction est d'ordre 1 par rapport au propane et d'ordre 0 par rapport à l'oxygène.

Ces résultats sont en accord avec un mécanisme de type Mars et Van Krevelen [25] qui fait intervenir deux étapes principales : la réaction de l'alcane avec le catalyseur oxydé pour donner un alcène et un catalyseur réduit, puis la réoxydation du catalyseur.

La réaction globale (r) s'écrit :



Le mécanisme que nous proposons comporte 6 étapes supposées élémentaires ($s_1 \dots s_6$) pour modéliser la réaction (r) :



Nous notons σ_1 le site d'adsorption du propane et du propène. σ_2 est le site d'adsorption de l'eau et σ_3 de l'oxygène.

Les espèces gazeuses sont notées entre crochets et les espèces adsorbées liées aux sites d'adsorption.

Nous notons O_O^x , l'oxygène du réseau du molybdate de nickel et V_O^x les lacunes d'oxygène du catalyseur réduit.

La première étape (s_1) est l'étape d'adsorption du propane sur les sites σ_1 de la surface du catalyseur. La réaction consécutive (s_2) est l'étape d'oxydation du propane adsorbé par l'oxygène du réseau du molybdate de nickel pour donner du propène adsorbé et un catalyseur réduit. Les étapes (s_3) et (s_4) caractérisent la désorption des produits de la réaction. (s_5) et (s_6) décrivent l'adsorption de l'oxygène et le comblement des lacunes créées lors de la réduction du catalyseur.

3.2. Aspects thermodynamiques

Nous pouvons écrire la constante d'équilibre de chaque étape en fonction des degrés de recouvrement θ_j des sites par les espèces j adsorbées.

Nous remarquons qu'il y a compétition sur le site σ_1 où peuvent s'adsorber le propane et le propène.

P_θ représente la pression standard et $(1 - \phi)$ la fraction molaire de V_O^x dans la solution binaire (O_O^x , V_O^x). Nous ne considérons donc pas les défauts V_O^x comme dilués car la surface du molybdate de nickel est en présence d'un gaz très réducteur (C_3H_8).

$$K_1 = \frac{\theta_{C_3H_8} P_\theta}{\left(1 - \theta_{C_3H_8} - \theta_{C_3H_6}\right) P_{C_3H_8}}$$

$$K_2 = \frac{\theta_{C_3H_6} \theta_{H_2O} (1 - \phi)}{\left(1 - \theta_{H_2O}\right) \theta_{C_3H_8} \phi}$$

$$K_3 = \frac{\left(1 - \theta_{H_2O}\right) P_{H_2O}}{\left(\theta_{H_2O}\right) P_\theta}$$

$$K_4 = \frac{\left(1 - \theta_{C_3H_8} - \theta_{C_3H_6}\right) P_{C_3H_6}}{\theta_{C_3H_6} P_\theta}$$

$$K_5 = \frac{\theta_0^2 P_\theta}{\left(1 - \theta_0\right)^2 P_{O_2}}$$

$$K_6 = \frac{\left(1 - \theta_0\right) \phi}{\left(1 - \phi\right) \theta_0}$$

La constante d'équilibre de la réaction globale K_e est égale au produit :

$$K_e = K_1 K_2 K_3 K_4 \sqrt{K_5} K_6 = \frac{P_{C_3H_6} P_{H_2O}}{P_{C_3H_8} P_{O_2}^{1/2} P_{\theta}^{1/2}}$$

Les données des tables thermodynamiques [19] permettent de calculer K_e à 800 K (530°C) :

$$\Delta G^0 = h_{C_3H_6}^0 + h_{H_2O}^0 - \frac{1}{2} h_{C_3H_8}^0 - T \left(s_{C_3H_6}^0 + s_{H_2O}^0 - \frac{1}{2} s_{O_2}^0 - s_{C_3H_8}^0 \right)$$

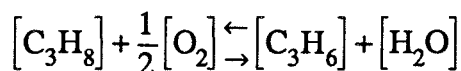
soit $\Delta G^0 = -117227 - 85,0275 T$ en $J.molC_3H_8^{-1}$;

à $T = 800$ K, $\Delta G_{800}^0 = -185249$ Joules.mole⁻¹.

$$K_e = e^{-\Delta G^0/RT} = 1,22.10^{12}$$

D'un point de vue thermodynamique, la réaction est totale.

Exprimons maintenant la relation entre la pression totale P , l'avancement ξ de la réaction, et la constante K_e :



nombre de moles au temps 0 : a b 0 0

nombre de moles à l'équilibre : (a - ξ) (b - $\xi/2$) ξ ξ

nombre de mole total : (a + b + n + $\xi/2$) (n est le nombre de mole d'hélium, gaz de balayage).

La constante d'équilibre relative aux pressions s'écrit :

$$K_e = \frac{\xi^2 P^{1/2}}{(a - \xi) \left(b - \frac{\xi}{2}\right)^{1/2} \left(a + b + n + \frac{\xi}{2}\right)^{1/2} P_\theta^{1/2}}$$

où P_θ désigne la pression de référence et P la pression totale.

La réaction a lieu en présence d'un excès d'oxygène et à une température voisine de 800 K ; la constante d'équilibre est grande. Le propane est pratiquement totalement consommé par la réaction donc $(a - \xi)$ est voisin de zéro. Un développement limité au premier ordre en $(a - \xi)$ conduit à écrire la constante d'équilibre sous la forme :

$$K_e = \frac{a^2 P^{1/2}}{\left(a - \xi\right) \left(b - \frac{a}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{2} a + b + n\right)^{1/2} P_\theta^{1/2}}$$

d'où l'avancement thermodynamique :

$$\xi = a - \frac{a^2 P^{1/2}}{K_e \left(b - \frac{a}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{2} a + b + n\right)^{1/2} P_\theta^{1/2}}$$

A 800 K, en partant des conditions habituelles ($b > a$) avec $P = P_\theta = 1$ atm, nous obtenons bien $\xi = a$ (nous vérifions que la réaction est totale).

Cependant, les résultats expérimentaux ne permettent pas de conclure à une réaction totale en sortie de réacteur ; il y a donc un contrôle cinétique.

3.3. Aspects cinétiques

Le problème va être traité en utilisant la méthode des cas purs. Les vitesses spécifiques théoriques sont calculées considérant qu'une étape est limitante et que toutes les autres sont à l'équilibre.

Si, par exemple, l'étape d'adsorption du propane (s_1) est limitante, sa vitesse est exprimée par la relation suivante avec k_1 et k'_1 les constantes de vitesse :

$$v_1 = k_1 P_{C_3H_8} (1 - \theta_{C_3H_8} - \theta_{C_3H_6}) - k'_1 \theta_{C_3H_8}$$

Une expression de vitesse spécifique est calculée pour chaque étape supposée limitante. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3 :

Etape limitante	Vitesse spécifique théorique
$[C_3H_8] + \sigma_1 \rightleftharpoons C_3H_8 - \sigma_1$	$v = k_1 \frac{K_e \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8} - P_{C_3H_6} P_{H_2O}}{K_2 K_3 \sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{O_2}} (K_4 + P_{C_3H_6}) + P_{C_3H_6} P_{H_2O}}$
$\sigma_2 + C_3H_8 - \sigma_1 + O_2^x \rightleftharpoons C_3H_6 - \sigma_1 + H_2O - \sigma_2 + V_O^x$	$v = k_2 \frac{K_e \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8} - P_{C_3H_6} P_{H_2O}}{\left(1 + K_1 P_{C_3H_8} + \frac{1}{4} P_{C_3H_6}\right) \left(1 + \sqrt{K_5} \sqrt{P_{O_2}} K_6\right) (P_{H_2O} + K_3)}$
$H_2O - \sigma_2 \rightleftharpoons [H_2O] + \sigma_2$	$v = k_3 \frac{K_e \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8} - P_{C_3H_6} P_{H_2O}}{P_{C_3H_6} + K_1 K_2 K_4 \sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8}}$
$C_3H_6 - \sigma_1 \rightleftharpoons [C_3H_6] + \sigma_1$	$v = k_4 \frac{K_e \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8} - P_{C_3H_6} P_{H_2O}}{\left(1 + K_1 P_{C_3H_8}\right) P_{H_2O} + K_1 K_2 K_3 \sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8}}$
$[O_2] + 2 \sigma_3 \rightleftharpoons 2 O - \sigma_3$	$v = k_5 \frac{K_e^2 P_{O_2}^2 P_{C_3H_8}^2 - P_{C_3H_6}^2 P_{H_2O}^2}{\left(P_{C_3H_6} P_{H_2O} + K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{C_3H_8}\right)^2}$
$V_O^x + O - \sigma_3 \rightleftharpoons O_2^x + \sigma_3$	$v = k_6 \frac{K_e \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8} - P_{C_3H_6} P_{H_2O}}{\left(K_1 K_2 K_3 K_4 P_{C_3H_8} + P_{C_3H_6} P_{H_2O}\right) \left(1 + \sqrt{K_5} \sqrt{P_{O_2}}\right)}$

Tableau 3 : expressions des vitesses spécifiques théoriques.

Nous allons maintenant chercher à établir une relation théorique permettant de relier la vitesse absolue de formation du propène mesurée expérimentalement (\mathcal{R}_L) à ces expressions de vitesses spécifiques théoriques.

→ *Expression de la vitesse absolue théorique en sortie de réacteur :*

Expérimentalement, nous connaissons la vitesse absolue de formation du propène mesurée en sortie de réacteur, et les pressions partielles de réactants à l'entrée du réacteur. Il faut obtenir une expression théorique permettant de relier ces deux grandeurs pour la comparer aux résultats expérimentaux.

Nous posons donc deux hypothèses pour simplifier l'interprétation des résultats :

- * Premièrement, la température reste constante à l'intérieur du réacteur lors de la réaction. Cette hypothèse semble raisonnable puisque les conversions en propane et par conséquent la chaleur dégagée lors de la réaction sont faibles. De plus, le mélange du catalyseur avec le carborundum permet au réacteur de rester isotherme.
- * La seconde hypothèse consiste à négliger les réactions se déroulant parallèlement à la déshydrogénation du propane en propène. En effet, la sélectivité en propène est toujours élevée.

Nous cherchons dans un premier temps, une relation entre la vitesse absolue \mathcal{R}_L et la vitesse spécifique théorique.

La pression partielle de propane est fixée à l'entrée du réacteur mais diminue lors de son parcours dans le réacteur où a lieu la réaction. La quantité de propène formé et donc la vitesse absolue de formation de propène augmentent.

Si nous considérons l'axe Ox dans le réacteur et la position x, la vitesse absolue de formation du propène augmente lors d'un déplacement dx suivant la relation :

$$\mathcal{R}(x + dx) = \mathcal{R}(x) + d\mathcal{R}$$

Les pressions partielles des réactants et des produits varient selon x et par conséquent les expressions des vitesses spécifiques théoriques sont elles aussi fonction de x ; nous les notons par la suite $v(x)$. Si nous considérons un nombre de mole ξ , avancement de la réaction, dans un élément de volume au temps $t = 0$ et $x = 0$, la vitesse absolue \mathcal{R} est la dérivée par rapport au temps de l'incrément $d\xi$ observé lors du déplacement du gaz en x au temps t :

$$d\mathcal{R}_x = d\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_x$$

et :

$$d\mathcal{R}_x = d\left(\frac{d\xi}{dx} \frac{dx}{dt}\right) = d\left(u_x \frac{d\xi}{dx}\right)$$

avec $u_x = dx/dt$, la vitesse du gaz dans le milieu poreux à la position x .

D'où :

$$\mathcal{R}_x = u_x \frac{d\xi}{dx} = \frac{u_0}{\phi} \left(\frac{d\xi}{dx}\right)_x$$

avec u_0 , vitesse du gaz en fût vide.

Nous appelons A_0 , la section du réacteur tubulaire. La quantité de propène qui sort de l'élément de volume $A_0 dx$ est la somme de la quantité de propène qui rentre dans $A_0 dx$ et de la quantité qui est produite par la réaction dans $A_0 dx$.

La variation $d^2\xi$ de $d\xi$ dans l'élément de volume $A_0 dx$ après un temps dt est égale à :

$$d^2\xi = v(x) dS dt$$

où : dS : élément de surface du catalyseur présent dans $A_0 dx$

$$dS = A_0 (1 - \phi) S_g \rho_s \tau_1 dx \quad (1)$$

avec : ϕ : porosité

S_g : surface spécifique du catalyseur

ρ_s : masse volumique du catalyseur

τ_1 : fraction volumique du catalyseur dans le mélange avec le carborundum.

Nous écrivons donc :

$$\boxed{d\mathcal{R}_x = v(x) dS} \quad (2)$$

Cette relation doit être étudiée pour chaque cas pur.

Quand l'adsorption du C_3H_8 (σ_1) est considérée comme l'étape limitante, l'expression de la vitesse spécifique théorique est de la forme suivante :

$$v_1 = k_1 \frac{K_e \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8} - P_{C_3H_6} P_{H_2O}}{K_2 K_3 \sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{O_2}} (K_4 + P_{C_3H_6}) + P_{C_3H_6} P_{H_2O}}$$

Nous pouvons faire quelques approximations pour simplifier cette équation.

Nous avons vu que la constante d'équilibre K_e est de l'ordre de 10^{12} . Au numérateur, le produit des pressions partielles des produits de la réaction sera donc négligeable devant le terme comprenant K_e , car le taux de conversion reste faible ($< 0,10$).

$$P_{C_3H_6} P_{H_2O} \ll K_e \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8}$$

Les numérateurs des vitesses spécifiques théoriques de chaque cas pur étant identiques, cette approximation sera valable dans tous les cas suivants.

Nous cherchons maintenant à simplifier l'expression du dénominateur de v_1 .

Sachant qu'aux températures de réaction ($470 < T < 515^\circ\text{C}$), l'adsorption du propène est difficile et que par conséquent le rapport :

$$\frac{\theta_{\text{C}_3\text{H}_6}}{1 - \theta_{\text{C}_3\text{H}_8} - \theta_{\text{C}_3\text{H}_6}} = \frac{P_{\text{C}_3\text{H}_6}}{K_4}$$

est faible, nous pouvons écrire $P_{\text{C}_3\text{H}_6} \ll K_4$.

Nous comparons maintenant le produit des pressions partielles des produits de la réaction devant le terme :

$$K_2 K_3 K_4 \sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{\text{O}_2}}$$

avec $K_2 K_3 K_4 \sqrt{K_5} K_6 = K_e/K_1$.

La constante d'équilibre K_e est égale à 10^{12} et K_1 , constante d'adsorption du propane est faible. Nous pouvons donc écrire :

$$P_{\text{C}_3\text{H}_6} P_{\text{H}_2\text{O}} \ll K_2 K_3 K_4 \sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{\text{O}_2}}$$

Nous réduisons $v_1(x)$ à une expression plus simple :

$$v_1(x) = k_1' \frac{K_e \sqrt{P_{\text{O}_2}}(x) P_{\text{C}_3\text{H}_8}(x)}{K_2 K_3 K_4 \sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{\text{O}_2}}(x)}$$

avec : $K_e/K_2 K_3 K_4 \sqrt{K_5} K_6 = K_1$ et $k_1' K_1 = k_1$.

Soit :

$$\boxed{v_1(x) = k_1 P_{C_3H_8}(x)} \quad (3)$$

Nous cherchons maintenant à exprimer $P_{C_3H_8}(x)$ en fonction de $P_{C_3H_8}(0)$, la pression partielle du propane en entrée de réacteur car elle représente une valeur que nous connaissons et que nous contrôlons.

L'incrément de pression obtenue après déplacement dx dans un élément de volume $A_0 dx$ du réacteur, obéit à la loi des gaz parfaits :

$$-dP_{C_3H_6} = dP_{C_3H_8} = \frac{-RT}{A_0 \phi} d\left(\frac{d\xi}{dx}\right)$$

avec le volume de gaz égal à $A_0 \phi dx$.

$$\begin{aligned} d\left(\frac{d\xi}{dx}\right) &= v_1(x) dS \left(\frac{dt}{dx}\right) \\ &= k_1 P_{C_3H_8}(0) A_0 (1 - \phi) S_g \rho_s \tau_1 dt \end{aligned}$$

dS étant donné par l'équation (1) avec $dt = dx/u$.

D'où :

$$\begin{aligned} dP_{C_3H_8} &= -k_1 \frac{S_g \rho_s \tau_1 (1 - \phi) A_0 RT}{q} P_{C_3H_8} dx \\ &= -k_1 \beta P_{C_3H_8} dx \end{aligned}$$

avec : $A_0 \phi u = q$: débit de gaz

$$\beta = (S_g \rho_s \tau_1 (1 - \phi) A_0 RT)/q$$

Nous écrivons :

$$\boxed{P_{C_3H_8}(x) = P_{C_3H_8}(0) e^{-k_1 \beta x}} \quad (4)$$

et :

$$v_1(x) = k_1 P_{C_3H_8}(0) e^{-k_1 \beta x}$$

Nous pouvons maintenant calculer \mathcal{R}_L , vitesse absolue de formation du propène mesurée en sortie de réacteur, d'après la relation (2) :

$$\mathcal{R}_L = \int_0^L d\mathcal{R}_x = \int_0^L v_1(x) dS$$

$$\mathcal{R}_L = k_1 P_{C_3H_8}(0) \int_0^L e^{-k_1 \beta x} dS$$

L étant la longueur de la partie catalytique.

D'où :

$$\boxed{\mathcal{R}_L = \frac{q}{RT} \left(1 - e^{-k_1 \beta L}\right) P_{C_3H_8}(0)} \quad (5)$$

Nous obtenons alors une relation théorique entre \mathcal{R}_L , la vitesse absolue de formation du propène mesurée en sortie de réacteur et la pression partielle du propane fixée en entrée de réacteur $P_{C_3H_8}(0)$, dans le cas où l'étape d'adsorption du propane est limitante.

Le même raisonnement est conduit en considérant chacune des autres étapes comme tour à tour limitante. Les calculs sont détaillés en Annexe 4.

Les expressions de vitesse absolue théorique calculées pour chaque cas pur sont présentées dans le tableau 4 :

Etape limitante	Vitesse absolue théorique
Adsorption du propane	$\mathcal{R}_{L_1} = \frac{q}{RT} \left(1 - e^{-k_1 \beta L} \right) P_{C_3H_8} (0)$
Réaction du propane adsorbé avec l'oxygène du réseau	$\mathcal{R}_{L_2} = \frac{q}{RT} \left(1 - e^{-k_2 K_1 K_4 \beta L} \right) P_{C_3H_8} (0)$
Désorption de l'eau	$\mathcal{R}_{L_3} = k_3 A_0 (1 - \phi) S_g \rho_s \tau_1 L$
Désorption du propène	$\mathcal{R}_{L_4} = k_4 A_0 (1 - \phi) S_g \rho_s \tau_1 L$
Adsorption de l'oxygène	$\mathcal{R}_{L_5} = \frac{q}{RT} \left(1 - e^{-2k_5 \beta L} \right) P_{O_2} (0)$
Comblement des lacunes	$\mathcal{R}_{L_6} = k_6 A_0 (1 - \phi) S_g \rho_s \tau_1 L$

Tableau 4 : expressions des vitesses absolues théoriques.

4. Comparaison des vitesses absolues théoriques et de la vitesse expérimentale

Les résultats obtenus expérimentalement ont permis d'établir une expression de la forme :

$$\mathcal{R}_{L_{exp}} = \alpha (T) P_{C_3H_8}^1 (0) P_{O_2}^0 (0)$$

$\alpha (T)$ variant avec la température (T).

En comparant cette expression et les résultats du tableau précédent, nous remarquons que quatre expressions théoriques de \mathcal{R}_L ne sont pas en accord avec l'expression expérimentale

$\mathcal{R}_{L_{exp}}$. En effet, trois d'entre elles (\mathcal{R}_{L_3} , \mathcal{R}_{L_4} et \mathcal{R}_{L_6}) sont des valeurs constantes et ne dépendent pas de la pression de propane contrairement au résultat expérimental.

La quatrième (\mathcal{R}_{L_5}) dépend de la pression d'oxygène, ce qui n'a pas été observé expérimentalement.

Par contre, les expressions théoriques \mathcal{R}_{L_1} (adsorption du propane limitante) et \mathcal{R}_{L_2} (réaction du propane adsorbé avec l'oxygène du réseau limitante) sont de la même forme que l'expression établie expérimentalement.

Chacune de ces deux étapes peut être limitante vis-à-vis de la réaction globale mais l'étude cinétique ne permet pas de trancher entre les deux.

La pente a de la droite $\mathcal{R}_{L_{exp}}$ en fonction de $P_{C_3H_8}$ mesurée expérimentalement peut être égale soit à :

$$\frac{q}{RT} \left(1 - e^{-k_1 \beta L} \right)$$

soit à :

$$\frac{q}{RT} \left(1 - e^{-k_2 K_1 K_4 \beta L} \right)$$

Si l'adsorption du propane est limitante, nous pouvons calculer k_1 , constante cinétique d'adsorption du propane à la surface du catalyseur.

Dans le second cas, nous pouvons calculer $k_2 K_1 K_4$, le produit de la constante cinétique de l'équilibre 2, de la constante d'équilibre d'adsorption du propane et de la constante d'équilibre d'adsorption du propène.

Pour cela, il faut estimer la constante β :

$$\beta = \frac{S_g \rho_s \tau_1 (1 - \phi) A_0 RT}{q}$$

avec : S_g :	surface spécifique du catalyseur	= 30 m ² .g ⁻¹
ρ_s :	masse volumique du catalyseur	= 5.10 ⁶ g.m ⁻³
τ_1 :	fraction volumique du mélange NiMoO ₄ /SiC	= 0,031
	avec une masse de catalyseur	= 0,5 g
A_0 :	section du tube	= 7,85.10 ⁻⁵ m ²
q :	débit gazeux	= 4,2.10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹
L :	longueur de la partie catalytique	= 0,1 m

La constante β est égale à :

$$5,11.10^8 T \text{ (J.s.mol}^{-1}\text{.m}^{-2}\text{)}$$

où T est exprimée en Kelvin.

Nous pouvons déduire les valeurs de k_1 ou de k_2 K_1 K_4 en fonction de la température (tableau 5) :

$$k_1 \text{ ou } k_2 \text{ } K_1 \text{ } K_4 = -\ln \frac{(1 - 2,00.10^6 \text{ a } T)}{5,11.10^7 T}$$

T (°C)	Pente a (mol.Pa ⁻¹ .s ⁻¹)	coefficient de corrélation r ²	k_1 ou k_2 K_1 K_4 (mol.Pa ⁻¹ .s ⁻¹ .m ²)
515	1,21.10 ⁻¹⁰	0,997	5,29.10 ⁻¹²
500	9,61.10 ⁻¹¹	0,998	4,10.10 ⁻¹²
470	6,18.10 ⁻¹¹	0,996	2,55.10 ⁻¹²

Tableau 5 : valeurs des constantes cinétiques.

L'énergie d'activation apparente déterminée à partir de l'expression :

$$\mathcal{R}_L = A P_{C_3H_8}(0) e^{-E_a/RT}$$

est égale à l'énergie d'activation de l'étape 1 si l'adsorption du propane est limitante ou à la somme des enthalpies d'adsorption du propane et de désorption du propène et de l'énergie d'activation de l'étape 2 dans le cas où celle-ci est limitante (tableau 6).

Etape limitante	$E_{a_{app}}$
Adsorption du propane	$E_{a_{app}} = E_{a_1}$
Réaction du propane adsorbé avec l'oxygène du réseau	$E_{a_{app}} = \Delta H_1^0 + \Delta H_4^0 + E_{a_2}$

Tableau 6 : expressions de l'énergie d'activation.

L'étude cinétique permet d'éliminer quatre étapes qui ne sont pas limitantes de la réaction globale. Elle ne permet cependant pas de trancher entre la limitation par l'adsorption du propane ou par la réaction du propane adsorbé avec l'oxygène du réseau.

Une étude de l'adsorption du propane peut compléter l'étude cinétique et permettre la détermination de l'étape limitante, en effet si la vitesse d'adsorption du propane est lente égale à celle de la réaction, l'étape 1 sera limitante.

5. Etude de l'adsorption du propane

L'adsorption d'un gaz peut être mesurée par tous les moyens qui permettent de relier un signal à une quantité qui s'adsorbe ou à une quantité disparue par suite de l'adsorption.

5.1. Méthode volumétrique

Tout d'abord, nous avons utilisé une méthode volumétrique qui consiste à mesurer la quantité de gaz disparue lors de l'adsorption.

Nous injectons une quantité connue de gaz, dans une enceinte de volume connu contenant l'échantillon ; la variation de pression dans l'enceinte permet de calculer la quantité fixée par adsorption.

L'appareil utilisé est un Micromeritics 2100 D.

Nous avons placé 0,5 g de catalyseur stoechiométrique dans l'enceinte et nous lui avons fait subir un dégazage pendant 15 h à 150°C.

Après introduction d'une pression connue de propane et stabilisation de quelques secondes, la variation de pression observée dans l'enceinte contenant le catalyseur est égale à celle que nous observons dans les mêmes conditions en absence de catalyseur, et ceci aussi bien lorsque l'expérience est conduite à température ambiante ou à 150°C.

L'échantillon est laissé en contact avec le gaz pendant environ 8 h : nous ne pouvons pas conclure si l'adsorption est instantanée avec une constante d'équilibre quasi-nulle ou si elle est très lente.

L'expérience de volumétrie ne donne pas d'indication exploitable concernant sur l'adsorption du propane sur le molybdate de nickel.

5.2. Méthode chromatographique

Le principe consiste à détecter l'appauvrissement d'un mélange de deux gaz, l'un étant un gaz vecteur non adsorbable (ici l'hélium) et l'autre étant le gaz à adsorber (ici le propane).

La variation de concentration du mélange due à l'adsorption est détectée par le chromatographe.

L'appareil utilisé est un "Quantasorb" de Micromeritics.

Aucune variation de concentration en propane n'est observée lorsque le mélange gazeux est mis en contact avec l'échantillon à température ambiante. Là encore, il est difficile de conclure.

5.3. Méthode gravimétrique

Cette méthode mesure le signal d'augmentation de masse lors de l'adsorption du gaz. Cette méthode est bien adaptée pour l'adsorption de produits de masses molaires élevées (ici $M_{C_3H_8} = 44 \text{ g}$).

Un échantillon de 0,5 g de molybdate de nickel identique à celui ayant servi à l'étude cinétique (phase α obtenue après 2 h de calcination du précurseur) est placé dans une balance de type MTB 50 de Setaram. La température est augmentée jusqu'à 300°C ; l'échantillon étant sous air. Cette température est suffisamment élevée pour permettre d'être proche des conditions de réaction. Après stabilisation de la masse pendant 24 h, le vide est établi dans la balance pendant quelques secondes et une pression de propane de 800 mbar est introduite. Le gain de masse de l'échantillon mis en contact avec le propane est enregistré pendant une semaine.

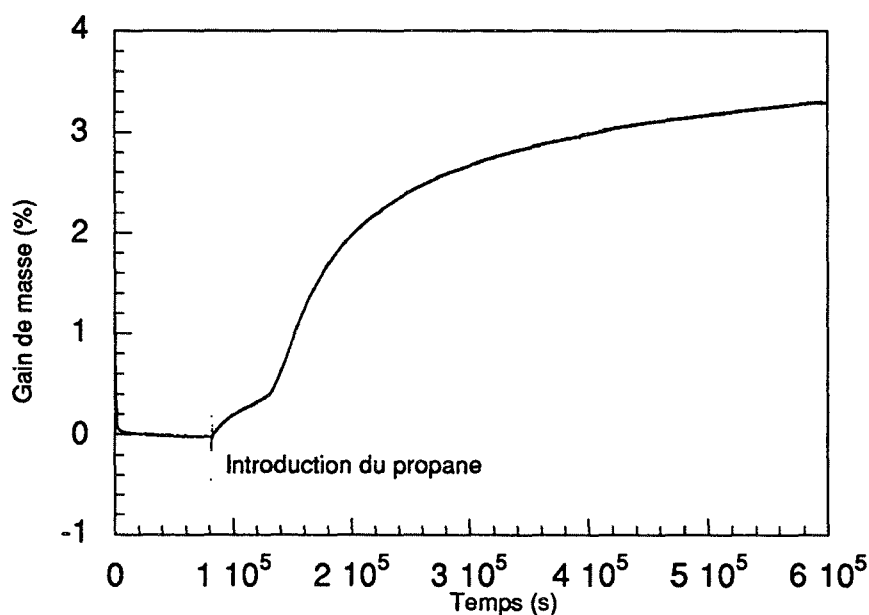


Figure 15 : étude du gain de masse à 300°C sous $P_{C_3H_8} = 800 \text{ mbar}$.

Nous obtenons un gain de masse total de plus de 3 %.

Un rapide calcul nous permet d'évaluer le gain de masse que provoquerait l'adsorption d'une monocouche à la surface du catalyseur.

Le volume de la monocouche $V_m \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ est donné par la relation :

$$V_m = \frac{S_g V_M}{\sigma_m N 10^{-20}}$$

avec : S_g :	surface spécifique	$= 50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
V_M :	volume molaire	$= 22\,400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
σ_m :	maître-couple d'une molécule de propane (d'après le calcul présenté en Annexe 5)	$\approx 27 \text{ \AA}^2$
N :	nombre d'Avogadro.	

Nous calculons un volume de monocouche égal à $6,7 \text{ cm}^3$, soit une masse adsorbée de $0,013 \text{ g}$ pour 1 g de catalyseur ($1,3 \%$).

Le gain de masse observé (3%) ne peut être dû seulement à l'adsorption d'une monocouche de propane ($1,3 \%$).

A la fin de l'expérience, le produit initialement jaune a changé de couleur et est devenu de couleur marron. Le diffractogramme de ce produit présente les raies caractéristiques du molybdate de nickel α .

Le catalyseur n'a pas été entièrement réduit mais est appauvri en oxygène (teneur en oxygène avant expérience $29,67 \%$, après expérience $27,69 \%$, soit respectivement $4,05$ atomes d'oxygène et $3,78$).

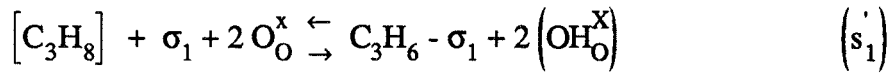
Une réaction a peut-être eu lieu pour former à la surface du catalyseur des solides ou produits non désorbables, que par diffraction X nous n'avons pu identifier (charbon obtenu par cracking des molécules de propane).

Ceci montre que l'étape 2 a lieu facilement à 300°C , avec une vitesse notable. A fortiori à plus haute température, cette réaction devrait être beaucoup plus rapide. Ce ne pourra donc pas être elle qui limite la vitesse.

6. Conclusion

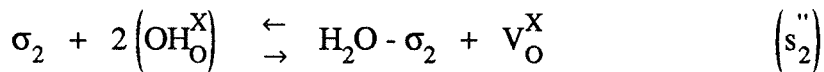
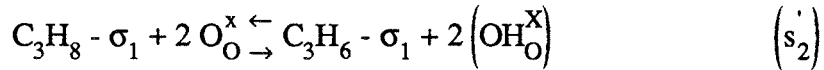
Pour les deux étapes pouvant être limitantes, nous pouvons faire deux remarques :

- Comme nous venons de le voir, aucune méthode expérimentale a permis de mettre en évidence l'adsorption du propane à la surface du catalyseur. Nous pourrions donc proposer un mécanisme dans lequel le propane réagirait directement à l'état gazeux avec l'oxygène du réseau du molybdate de nickel.



L'expression théorique calculée dans ce cas montre que les ordres théoriques sont les mêmes que ceux déterminés expérimentalement.

- Deuxièmement, l'étape (s_2) d'oxydation du propane adsorbé sur la surface du catalyseur par l'oxygène du molybdate de nickel n'est pas élémentaire et peut être divisée en deux étapes faisant intervenir le transfert d'hydrogène sur le catalyseur :



L'expression théorique de la vitesse absolue calculée dans le cas où l'étape limitante est l'étape s_2' est en accord avec les résultats expérimentaux.

D'après ces deux remarques, l'oxydation du propane par l'oxygène du molybdate de nickel semble limitante.

III. Etude des réactions parallèles

1. Etude de la dégradation du propane

Lors de l'étude cinétique traitée au chapitre précédent, nous avons considéré uniquement la vitesse de formation du propène.

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les vitesses absolues de formation de tous les produits secondaires de déshydrogénation oxydante du propane.

Les mesures sont effectuées, dans un premier temps, lorsque la pression partielle de propane est fixée à 15 kPa (figures 16.a., 16.b., 16.c.) et les pressions partielles d'oxygène et d'hélium varient et, dans un second temps, lorsque la pression d'oxygène égale 18 kPa (figures 17.a., 17.b., 17.c.) et que nous faisons varier les pressions partielles de propane et d'hélium. Ces expériences sont conduites à trois températures ($T = 470, 500$ et 515°C) et à pression totale constante ($P_T = 1 \text{ atm}$).

Les principaux produits secondaires obtenus sont le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2), et l'acroléine ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$). Les quantités produites sont mesurées par chromatographie en phase gazeuse. Nous remarquons que les vitesses de formation de ces composés secondaires sont de 4 à 40 fois plus faibles que celles du propène.

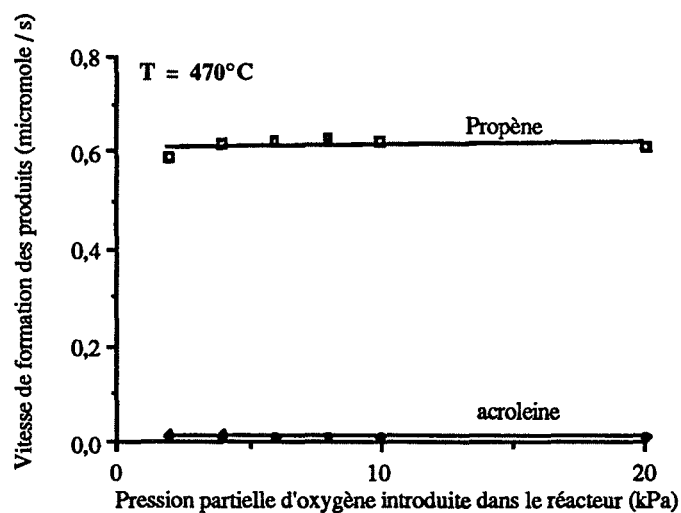


Figure 16.a. : vitesses de formation des produits de la réaction
($T = 470^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 15 \text{ kPa}$).

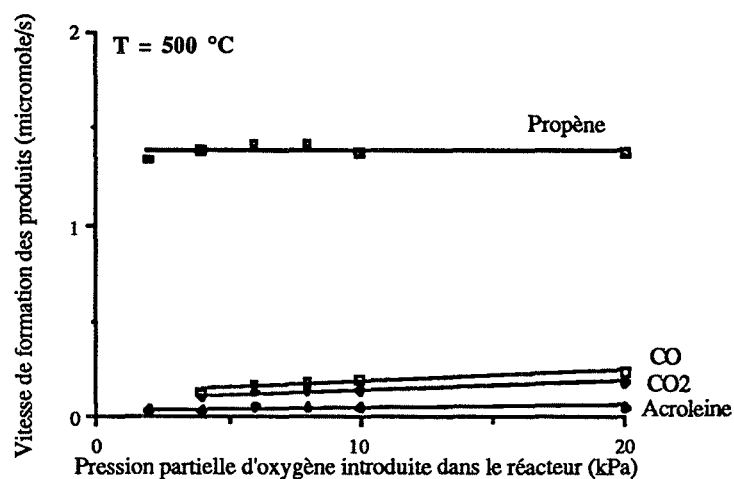


Figure 16.b. : vitesses de formation des produits de la réaction
($T = 500^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 15 \text{ kPa}$).

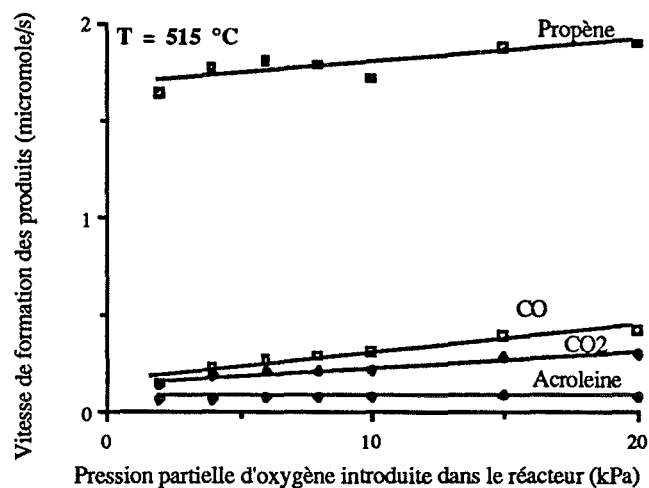


Figure 16.c. : vitesses de formation des produits de la réaction
($T = 515^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 15 \text{ kPa}$).

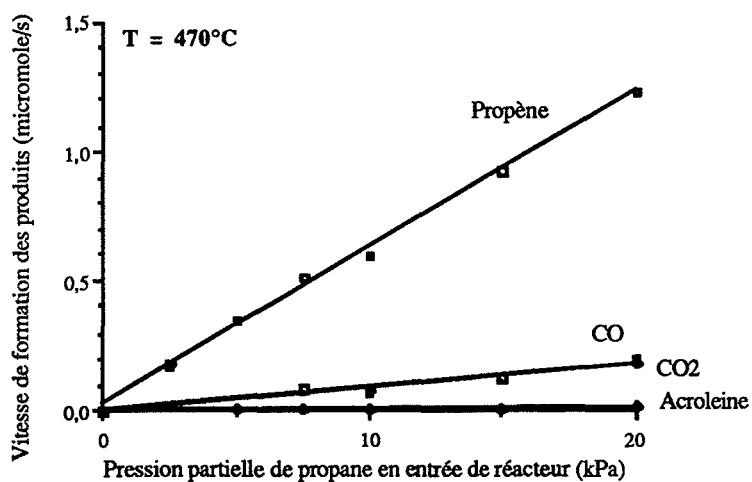


Figure 17.a. : vitesses de formation des produits de la réaction ($T = 470^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 15 \text{ kPa}$).

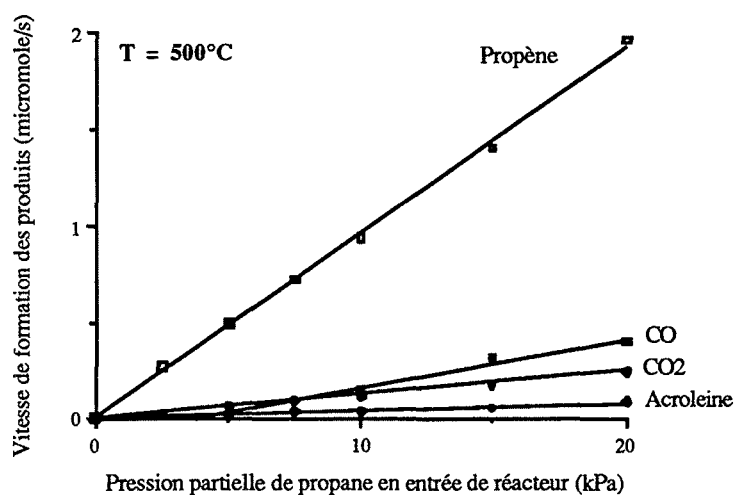


Figure 17.b. : vitesses de formation des produits de la réaction ($T = 500^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 15 \text{ kPa}$).

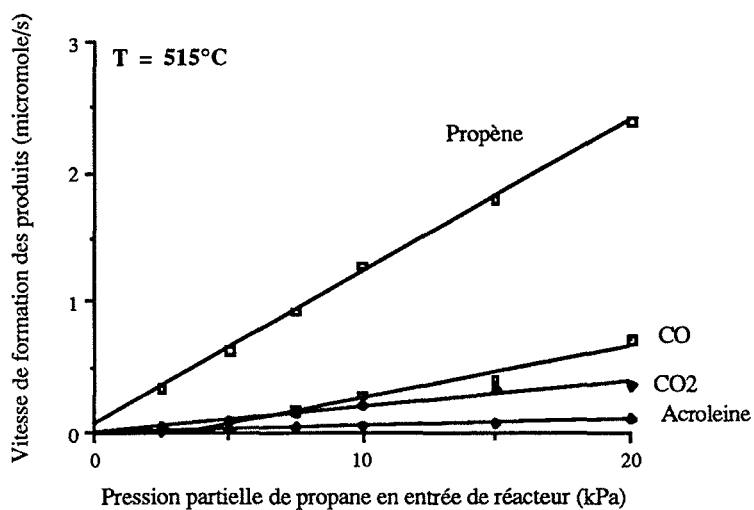


Figure 17.c. : vitesses de formation des produits de la réaction ($T = 515^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 15 \text{ kPa}$).

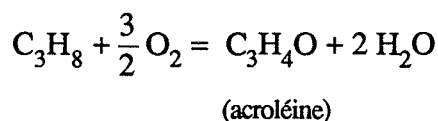
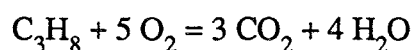
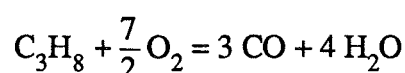
Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous pouvons exprimer les vitesses absolues de formation des produits de la façon suivante :

$$\mathcal{R}_L = \alpha (T) P_{C_3H_8}^m P_{O_2}^n$$

$\alpha (T)$: constante qui dépend de la température T

m et n : ordres partiels respectivement par rapport au propane et à l'oxygène.

L'étude étant menée à trois températures, nous pouvons calculer les énergies d'activation apparentes des réactions :



Réaction	Ordre apparent/ C_3H_8 m	Ordre apparent/ O_2 n	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹ de C_3H_8)
$C_3H_8 \rightarrow CO$	1,36	0,385	164 (± 27)
$C_3H_8 \rightarrow CO_2$	0,99	0,44	111 (± 39)
$C_3H_8 \rightarrow C_3H_4O$	0,96	0,044	233 (± 78)

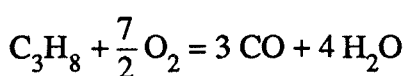
Tableau 7 : ordres et énergies d'activation des réactions secondaires.

Nous remarquons que la vitesse de formation de l'acroléine est d'ordre 1 par rapport au propane et d'ordre 0 par rapport à l'oxygène. Ce résultat a également été obtenu lors de l'étude de la vitesse de formation du propène.

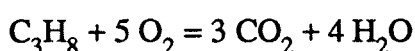
Dans le cas de la formation du monoxyde et du dioxyde de carbone, l'oxygène a une influence sur les vitesses de formation des produits ; les ordres apparents par rapport à l'oxygène ne sont pas nuls alors qu'il le sont dans le cas du propène et de l'acroléine.

En effet, le propène et l'acroléine conservent la structure en C3 du propane, par contre la formation de CO ou de CO₂ passe par des étapes de dégradation de la molécule de propane ou de propène avec rupture de liaisons C - C nécessitant une grande quantité d'oxygène qui peut intervenir directement à l'état gazeux. Deux mécanismes différents peuvent être envisagés un pour la formation du propène et de l'acroléine l'autre pour CO et CO₂.

Nous remarquons que la vitesse de formation de CO est plus importante que celle de CO₂. Les données thermodynamiques [19] montrent que les deux réactions sont possibles a priori, mais que seul CO₂ devrait être formé :



$$\Delta G_{\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CO}}^0_{800\text{K}} = -1490 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ de } \text{C}_3\text{H}_8$$

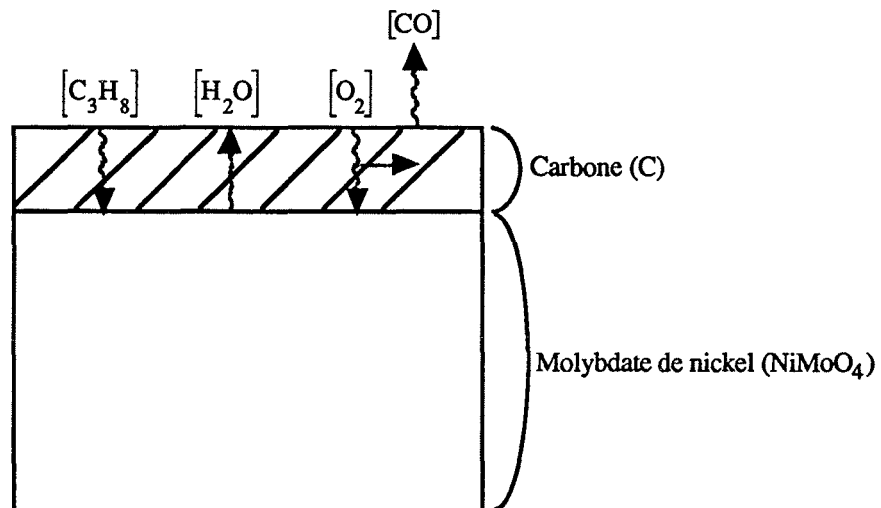
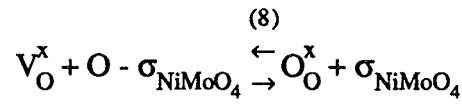
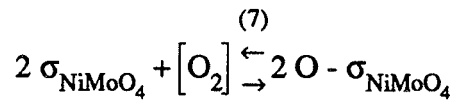
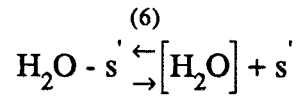
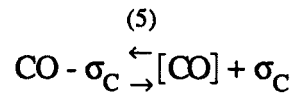
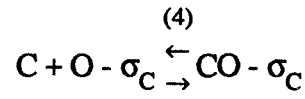
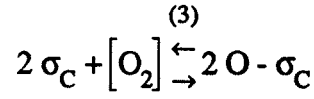
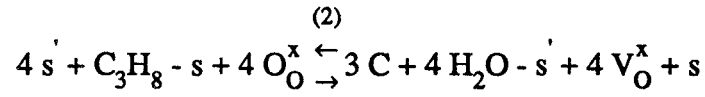
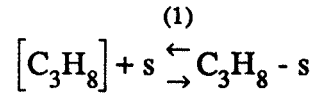


$$\Delta G_{\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CO}_2}^0_{800\text{K}} = -2128 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ de } \text{C}_3\text{H}_8$$

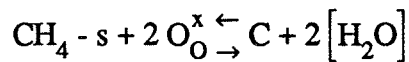
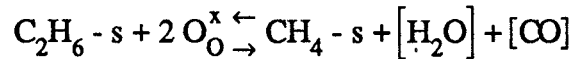
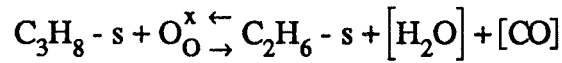
Il y a donc un contrôle cinétique prédominant de la réaction de formation de CO, nous allons écrire le mécanisme envisageant la dégradation du propane. La dégradation du propène est également possible, elle sera étudiée au paragraphe suivant.

Mécanisme de formation de CO à partir du propane :

Les étapes suivantes marquent l'adsorption du propane, sa réduction par les oxygènes du réseau du molybdate de nickel à l'état de carbone, et enfin l'oxydation du carbone. Nous notons σ_{C} les sites d'adsorption à la surface du carbone (solide) et σ_{NiMoO_4} les sites à la surface du catalyseur.



La deuxième étape, réaction du propane adsorbé avec l'oxygène du réseau du NiMoO_4 pour donner de l'eau adsorbée et du carbone solide à la surface du molybdate de nickel, n'est sans doute pas élémentaire et peut être décomposée en plusieurs réactions successives de dégradation du propane telles que :



Le carbone solide ainsi obtenu par cracking de la molécule de propane se fixe à la surface du NiMoO_4 et peut adsorber de l'oxygène (étape 3). L'étape 4 est la réaction de l'oxygène adsorbée avec le carbone pour donner du monoxyde de carbone qui se désorbe lors de l'étape 5. Les trois dernières étapes correspondent à la désorption de l'eau de la surface du NiMoO_4 et la régénération du catalyseur.

Nous pouvons calculer l'expression de la vitesse spécifique si l'étape d'adsorption est limitante. Nous obtenons :

$$v_1 = k_1 \left(\frac{K_e P_{\text{C}_3\text{H}_8} P_{\text{O}_2}^{7/2} - P_{\text{H}_2\text{O}}^4 P_{\text{CO}}^3}{K_2 K_3^{3/2} K_4^3 K_5^3 K_6^4 K_7^2 K_8^4 P_{\text{O}_2}^{7/2} - P_{\text{H}_2\text{O}}^4 P_{\text{CO}}^3} \right)$$

$$\text{soit : } v_1 = k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8}$$

Adoptons des approximations analogues à celles effectuées dans le cas de la formation du propène, à savoir :

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^4 P_{\text{CO}}^3 \ll K_e P_{\text{C}_3\text{H}_8} P_{\text{O}_2}^{7/2}$$

et :

$$P_{H_2O}^4 P_{CO}^3 \ll K_2 K_3^{3/2} K_4^3 K_5^3 K_6^4 K_7^2 K_8^4 P_{O_2}^{7/2}$$

justifiées par le fait qu'à 500°C, $K_e \approx 10^{112}$

et :

$$K_2 K_3^{3/2} K_4^3 K_5^3 K_6^4 K_7^2 K_8^4 P_{O_2}^{7/2} = \frac{K_e}{K_1} P_{O_2}^{7/2}$$

avec K_1 constante d'adsorption du propane faible.

Le produit $K_2 K_3^{3/2} K_4^3 K_5^3 K_6^4 K_7^2 K_8^4 P_{O_2}^{7/2}$ est très grand devant le produit des pressions partielles des produits de la réaction.

Nous observons que si l'étape d'adsorption du propane sur la surface du catalyseur est limitante, la vitesse spécifique théorique et par conséquent la vitesse globale théorique de formation de CO est d'ordre 1 par rapport au propane et d'ordre 0 par rapport à l'oxygène. Ceci n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux.

Nous pouvons conclure que l'étape d'adsorption du propane à la surface du catalyseur n'est pas l'étape limitante de la formation du CO à partir du propane.

Il est difficile de calculer les expressions des vitesses théoriques dans le cas où les autres étapes sont considérées comme limitantes. En effet, le système est complexe car un second solide se forme à la surface du catalyseur modifiant le nombre de sites d'adsorption entrant en compétition pour l'adsorption de l'oxygène.

Le modèle permet cependant de mettre en évidence que plus la pression de propane est élevée, plus il y a de carbone de cracking accumulé à la surface du molybdate de nickel et plus il y a du CO formé. De même, plus la pression d'oxygène est élevée, plus le carbone est oxydé en monoxyde de carbone. Ces deux observations sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Bien qu'il soit impossible d'exprimer la loi théorique reflétant les résultats expérimentaux, nous pouvons tout de même conclure qu'une diminution de la pression partielle d'oxygène dans le mélange réactionnel permet de diminuer la quantité des produits de dégradation sans affecter le rendement en propène et acroléine.

Sachant que l'adsorption du propane n'est pas l'étape limitante de la formation du CO, nous allons étudier quelles conséquences cette conclusion peut avoir sur la réaction de formation du propène.

Nous pouvons écrire que \dot{v}_2 , la vitesse de formation de CO est inférieure à la vitesse d'adsorption du propane v_1 :

$$v_1 \gg \dot{v}_2$$

Nous savons que la vitesse de formation de C_3H_6 , v_2 est supérieure à \dot{v}_2 (au moins 4 fois plus forte) :

$$v_2 \gg \dot{v}_2$$

Si l'adsorption du propane est limitante de la formation du propène :

$$v_1 = v_2$$

d'où :

$$v_1 \gg \dot{v}_2$$

Si la réaction du propane adsorbé avec l'oxygène du réseau pour donner du propène adsorbé est limitante, nous écrivons :

$$v_1 \gg v_2$$

or :

$$v_2 \gg \dot{v}_2$$

d'où :

$$v_1 \gg \dot{v}_2$$

Nous voyons que dans les deux cas, la conclusion est en accord avec le résultat obtenu avec le modèle de formation de CO.

Si ces observations ne permettent pas de trancher entre les deux étapes limitantes, elles ne sont pas en désaccord avec la conclusion faite dans le chapitre précédent qui proposait l'adsorption du propane comme étape limitante de la formation du propène.

2. Etude de la dégradation du propène

Pour déterminer la contribution de la dégradation du propène dans la formation de CO, de CO₂ et d'acroléine, nous avons injecté dans le réacteur un mélange gazeux contenant du propène.

Le mélange est composé de 1,5 kPa de propène et de pressions partielles d'oxygène et d'hélium variables, de façon à ce que la pression totale soit égale à 100 kPa.

Les conditions expérimentales sont par ailleurs identiques à celles décrites pour l'étude cinétique (masse de catalyseur = 0,5 g, pression totale : 10⁵ Pa, T = 470°C, débit = 15 l.h⁻¹, catalyseur NiMoO₄ α traité à 675°C pendant 1 heure de façon à obtenir la phase β puis refroidi à la température de l'expérience).

Les vitesses de formation de monoxyde et dioxyde de carbone dépendent notablement de la variation de la pression partielle d'oxygène.

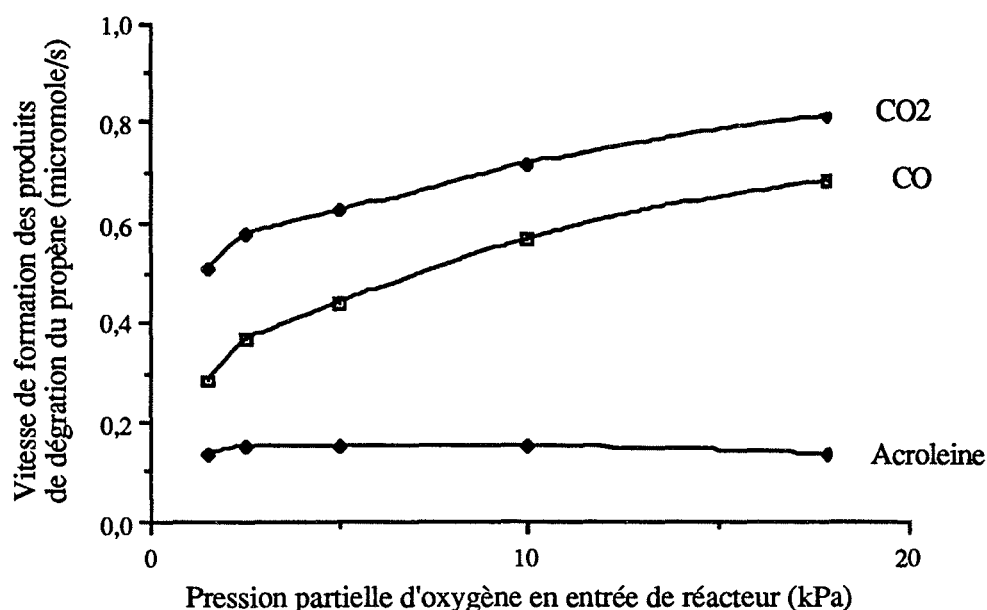


Figure 18 : vitesses de formation des produits de dégradation du propène en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Nous calculons les ordres apparents par rapport à l'oxygène (tableau 8) :

Réaction	Ordre apparent par rapport à l'oxygène
$C_3H_6 \rightarrow CO$	0,34
$C_3H_6 \rightarrow CO_2$	0,18
$C_3H_6 \rightarrow C_3H_4O$	0,0014

Tableau 8 : Ordres apparents par rapport à l'oxygène.

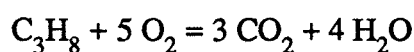
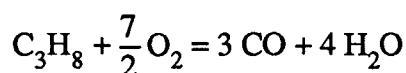
Nous remarquons que la vitesse de formation de l'acroléine est d'ordre 0 par rapport à l'oxygène.

Dans le cas de la dégradation du propène, la vitesse de formation du CO_2 est plus importante que la vitesse de formation du CO. La thermodynamique [19] prévoit par ailleurs que seul le dioxyde de carbone devrait être formé :

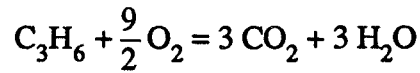
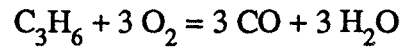


Nous pouvons conclure, dans ce cas également, à un contrôle cinétique.

Nous observons qu'une partie du propène se dégrade en monoxyde et en dioxyde de carbone et que lorsque nous étudions la dégradation du propane, la quantité de CO et de CO_2 provient à la fois des réactions :



et des réactions :



Un mécanisme faisant intervenir les équilibres quasi-chimiques modélisant la réaction principale et les réactions parallèles formant du CO et du CO₂ est décrit dans le schéma suivant.

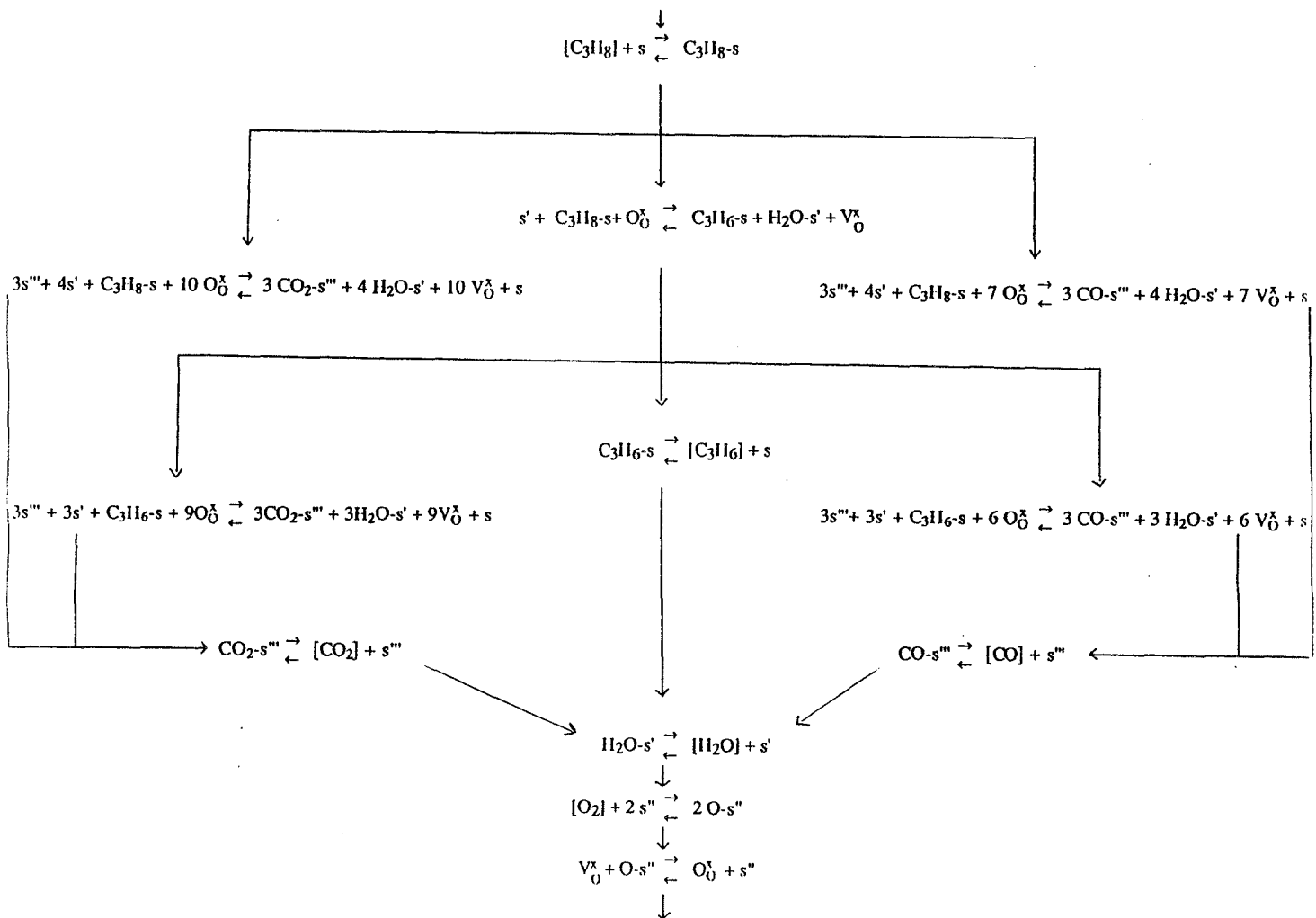


Schéma décrivant l'ensemble des réactions de dégradation du propane et du propène.

Les étapes telles que celle faisant réagir l'hydrocarbure adsorbé C_3H_8 - s avec les dix oxygènes du réseau $NiMoO_4$ ne sont évidemment pas élémentaires : les coupures carbone-carbone et carbone-hydrogène se font de façon progressive et en chaîne. Elles nécessitent très localement une grande quantité d'oxygène que le réseau ne peut pas fournir aussi facilement que s'il s'agit d'oxyder simplement C_3H_8 en C_3H_6 (un oxygène suffit).

Il faut donc une réoxydation locale du catalyseur par l'oxygène gazeux, ou une intervention directe du gaz O_2 pour assurer l'oxydation : ceci explique que les vitesses de formation de CO et CO_2 présentent un ordre partiel non nul vis-à-vis de l'oxygène.

IV. Caractérisation du molybdate de nickel préparé par voie "oxalate"

1. Du précurseur au molybdate de nickel

1.1. Obtention d'un précurseur

Le précurseur est une poudre de couleur bleue précipitée de la manière suivante : à 250 ml d'une solution aqueuse riche en acide oxalique, de l'heptamolybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) est ajouté de façon à obtenir une concentration 0,14 M en molybdène. Une quantité de nitrate de nickel permettant d'obtenir en solution un rapport atomique Ni/Mo égal à 1, est introduite dans le mélange à température ambiante. La solution est alors chauffée sous vide jusqu'à 40°C pour l'évaporer, avec une vitesse de montée en température contrôlée et lente.

La précipitation commence dès 40°C et augmente au fur et à mesure que l'eau s'évapore. Après l'élimination totale de l'eau, le précipité est étuvé 15 h à 120°C. Nous l'appellerons "précurseur oxalate".

1.2. Caractérisation

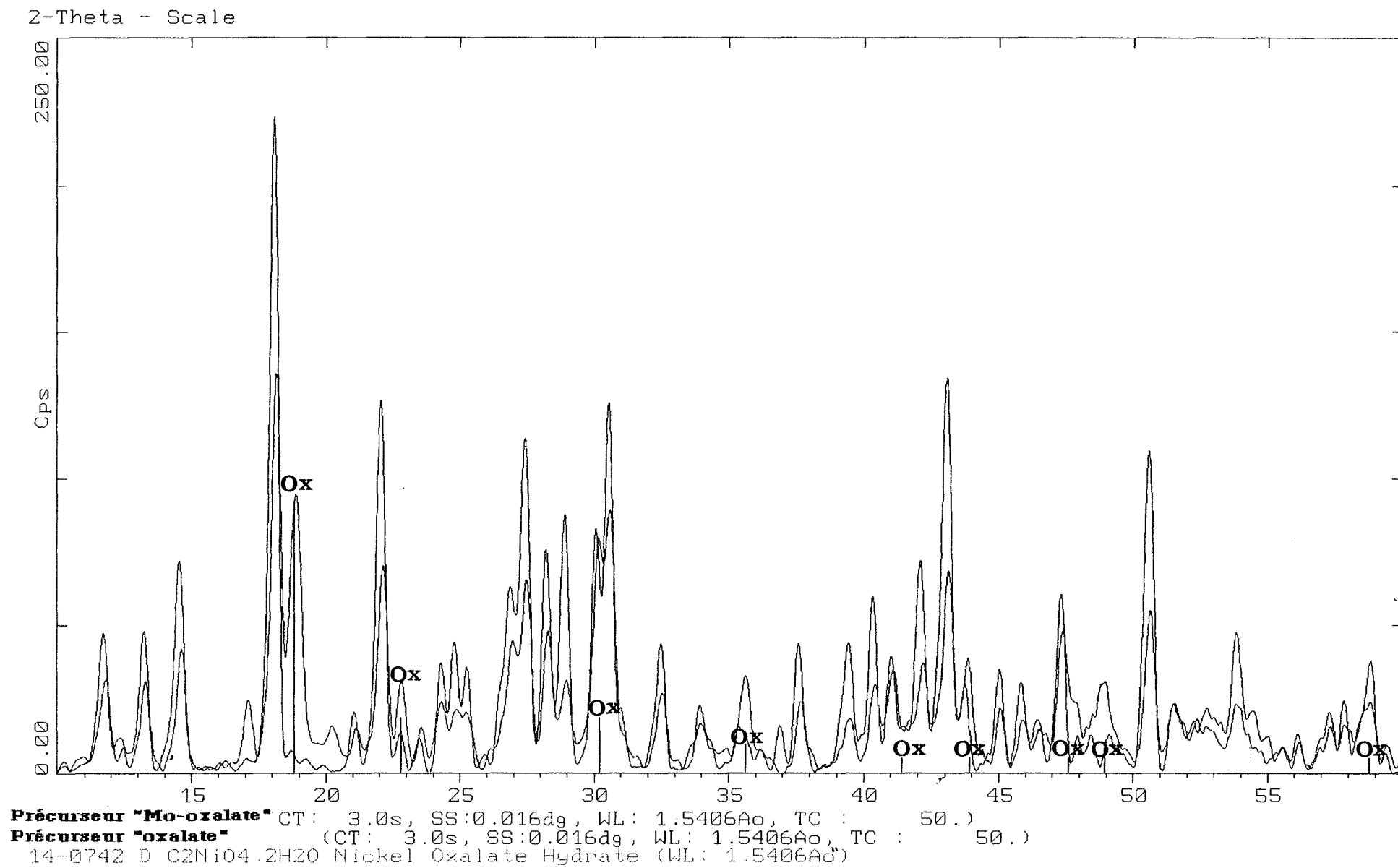
1.2.1. Identification par diffraction de rayons X

Le diffractogramme de ce "précurseur oxalate" (figure 19) ne correspond à aucune référence du fichier JCPDS et ne peut permettre une identification du produit.

Toutefois quelques raies correspondent à celles de l'oxalate de nickel hydraté $\langle \text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rangle$. Les raies non indexées sont superposables à celles d'un produit obtenu par précipitation à partir d'une solution oxalique d'heptamolybdate d'ammonium ne contenant pas de nitrate de nickel. Ce produit n'est pas l'oxalate de molybdène connu et répertorié $\langle \text{Mo}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rangle$. Nous appellerons ce produit inconnu "précurseur Mo-oxalate".

Ainsi, le précurseur oxalate est constitué de deux solides :

- $\langle \text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rangle$,
- précurseur "Mo oxalate".



1.2.2. Evolution thermique du précurseur du molybdate de nickel stoechiométrique obtenu par voie "oxalate"

Le précurseur étant un mélange d'oxalate de nickel et du produit contenant du molybdène obtenu par voie "oxalate", nous étudions tout d'abord l'évolution thermique de ces deux composés pour faciliter l'interprétation des résultats que nous obtiendrons lors de l'étude du précurseur.

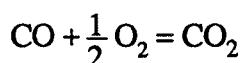
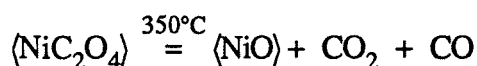
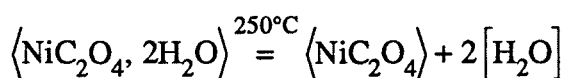
1.2.3. Evolution thermique de l'oxalate de nickel dihydraté

*** décomposition sous oxygène**

Une étude de la décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté, par A.T.G. couplée à un spectromètre de masse (figure 20), met en évidence à 250°C une perte d'eau (masse 18) correspondant à 20 % de la masse initiale, qui conduit à la formation de l'oxalate de nickel anhydre. A 350°C, la décomposition de l'oxalate de nickel en oxyde de nickel (NiO) est observée grâce à une perte simultanée de CO₂ (masse 44) et de CO (masse 28) entraînant une variation de masse de 40 % de la masse d'oxalate de nickel.

L'expérience est conduite à pression atmosphérique sous balayage d'un mélange de 95 % d'hélium, 5 % d'oxygène, avec une vitesse de montée en température de 20°C.min⁻¹.

Dans ces conditions, la décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté s'écrit en deux étapes suivies par une oxydation partielle du CO en CO₂ :



L'effet thermique (figure 21) accompagnant la première étape se traduit en A.T.D. par un pic endothermique dû à la désorption de l'eau. La deuxième étape produit un signal exothermique résultant de la désorption de CO et CO₂ (phénomène endothermique) et de l'oxydation de CO et CO₂ (phénomène fortement exothermique, $\Delta H_{\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2}^0 = -284 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 600 K).

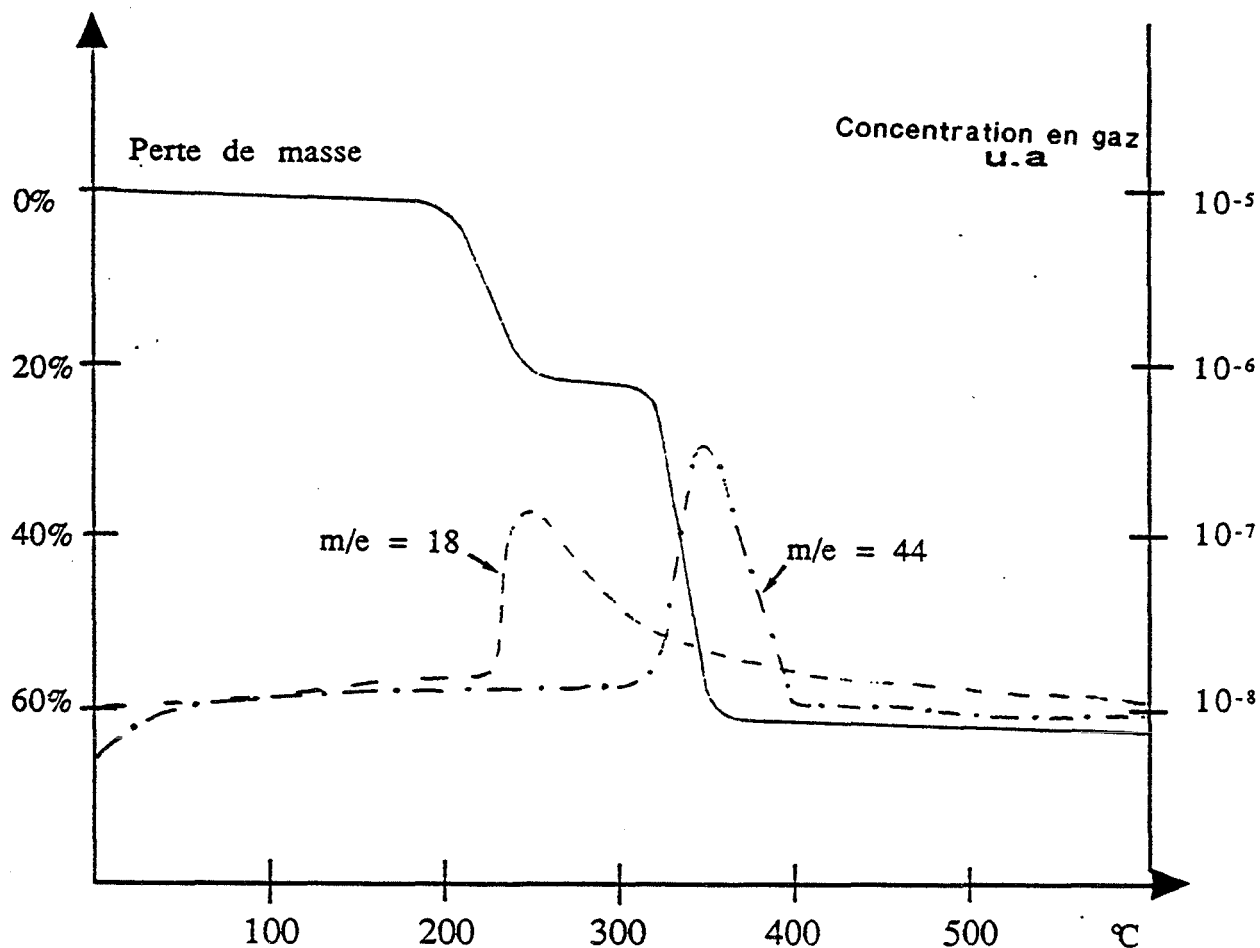


Figure 20 : perte de masse et spectres de masses 18 et 44 du $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

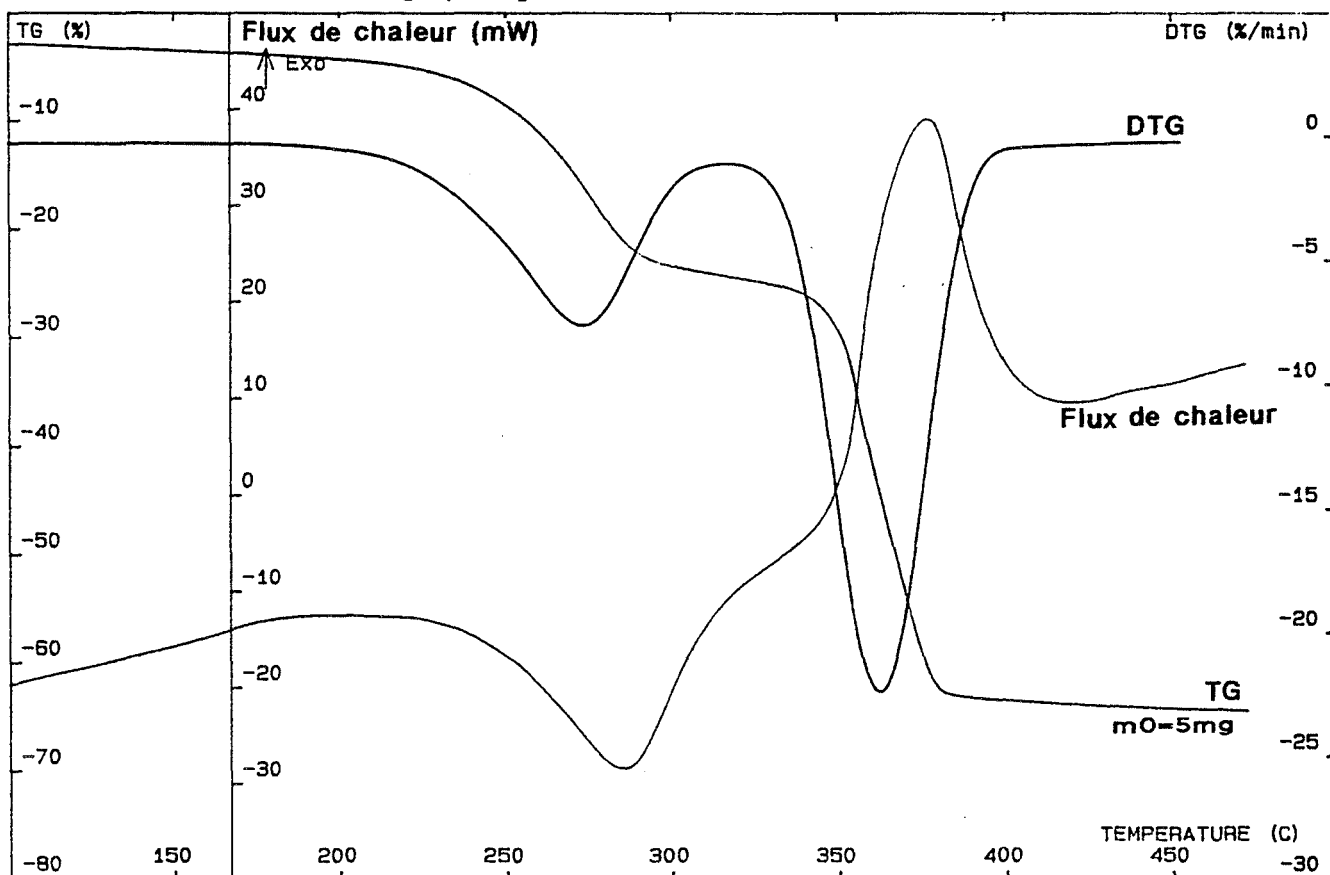
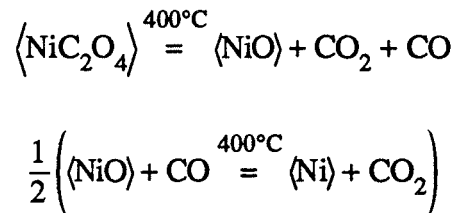


Figure 21 : étude de la décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté sous balayage d'oxygène par A.T.G.-D.S.C.

L'étude de la décomposition du $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous air par diffractométrie de rayons X à haute température confirme le mécanisme proposé avec $\varepsilon = 1/2$.

* décomposition sous azote

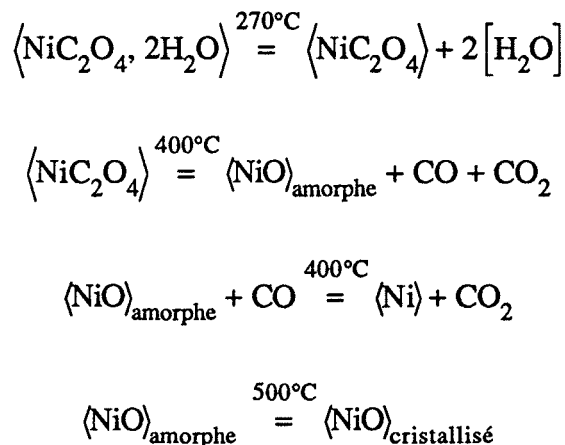
En l'absence d'oxygène, la deuxième étape de la décomposition est observée à 400°C . Elle entraîne une variation de masse de 44 % et produit un mélange, identifié par diffraction des rayons X, d'oxyde de nickel (NiO) et de nickel en proportion presque égale. Nous écrivons dans ce cas là, deux réactions [26] pour décrire cette étape :



Une étude des phénomènes thermiques (figure 22) accompagnant la décomposition du $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous azote montre que la perte d'eau observée à 270°C est endothermique, comme dans le cas de la décomposition sous O_2 . Deux pics endothermiques de faible intensité sont enregistrés autour de 400°C et peuvent correspondre aux pertes de CO et CO_2 .

Une étude par diffractométrie des rayons X à haute température sous balayage de N_2 montre que l'oxyde de nickel n'est visible qu'à une température de 500°C . Nous pensons qu'en-deçà de cette température, il est présent sous forme amorphe.

Le mécanisme de décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté sous azote peut s'écrire avec deux réactions en chaîne, suivies de deux étapes en parallèle décrivant l'évolution de NiO amorphe :



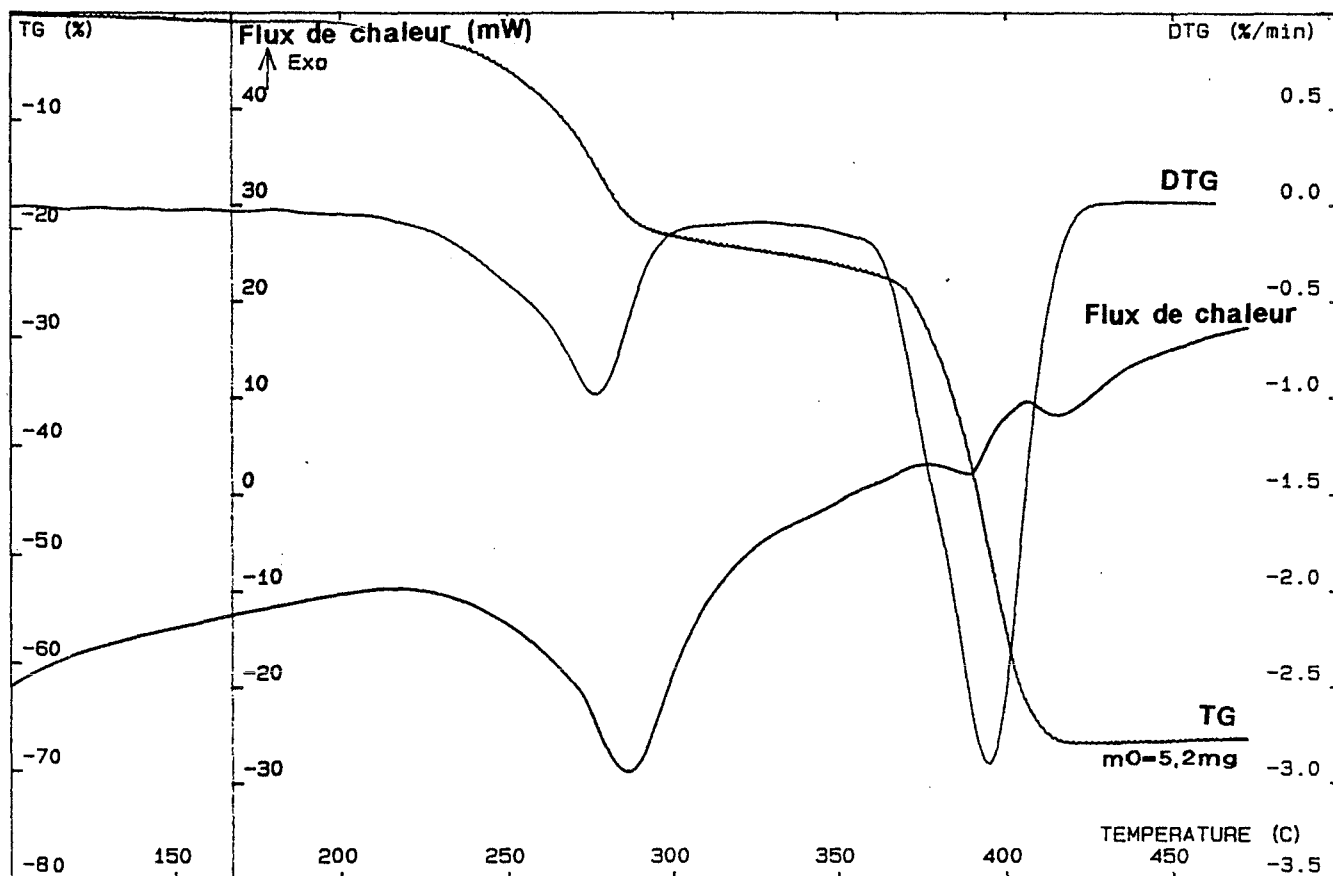


Figure 22 : étude de la décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté sous balayage d'azote par A.T.G.-D.S.C.

1.2.4. Evolution thermique du précurseur "Mo-oxalate"

* décomposition sous oxygène

Une étude du produit par A.T.G. et spectromètre de masse couplés (figure 23) permet d'identifier les gaz qui désorbent lors des quatre pertes de masse observées au cours de sa décomposition sous balayage d'un mélange de 95 % d'hélium et 5 % d'oxygène. A 120°C, une déshydratation correspondant à 2,2 % de variation de masse est enregistrée, suivie de 6 % de perte de masse accompagnée d'une désorption de CO_2 et de CO à 170°C. A 275°C, la désorption simultanée de CO_2 , CO et H_2O représente une perte de masse de 39 % et la dernière variation de masse enregistrée vers 375°C (1,8 %) correspond à une perte de CO et CO_2 . Les pertes de CO_2 et CO sont toujours simultanées. Après décomposition, le produit obtenu est identifié par rayons X comme de l'oxyde de molybdène (MoO_3).

La première perte de masse correspond à la désorption de 0,4 mole d'eau, la deuxième à 0,25 mole de CO_2 et de CO, la troisième à 0,7 mole de CO_2 et CO, accompagnée de 3,3 mole d'eau, la dernière à 0,05 mole de CO et CO_2 .

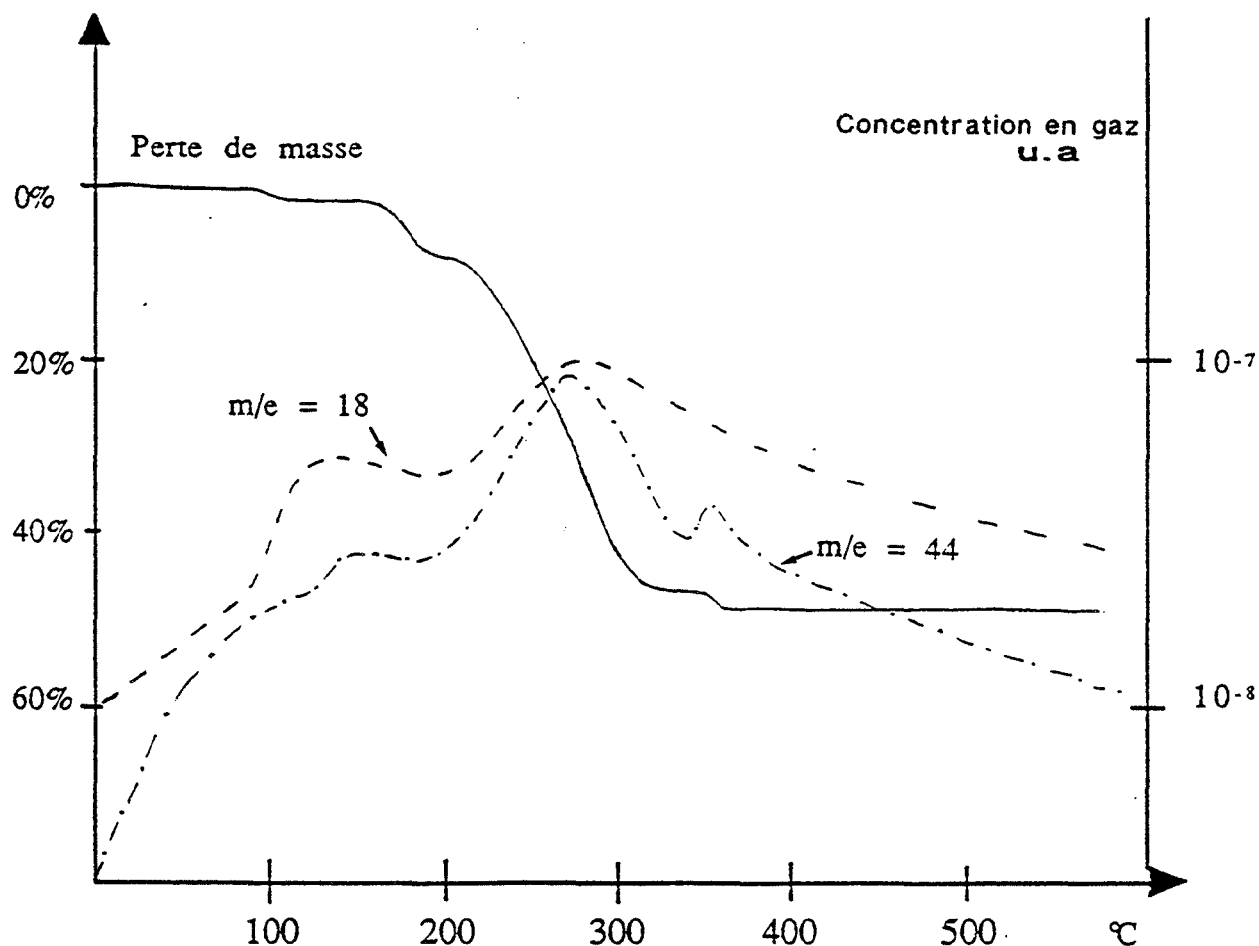
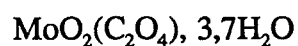


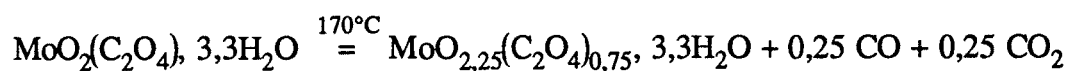
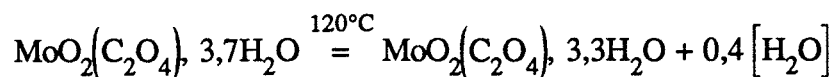
Figure 23 : perte de masse et spectres des masses 18 et 44 du précurseur "Mo-oxalate"

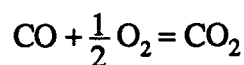
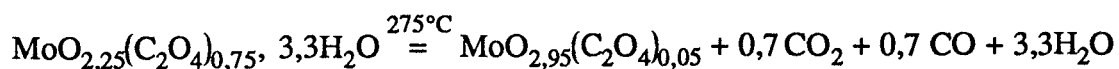
Nous pouvons déterminer ainsi la formule du produit initial :



Certains auteurs ont préparés d'autres types de complexes à base de molybdène et d'acide oxalique [27,28].

La décomposition du produit que nous avons préparé peut être décrite par les réactions bilans :





Sous oxygène pur, la variation de masse observée à 350°C est très faible.

Les phénomènes thermiques (figure 24) qui accompagnent les trois premières réactions sont faiblement endothermiques et la dernière réaction est accompagnée d'un effet exothermique.

Cet effet thermique est la résultante de deux phénomènes, la désorption d'une très faible quantité de CO et de CO₂ (phénomène endothermique) et un phénomène exothermique que nous attribuons à la cristallisation du MoO₃.

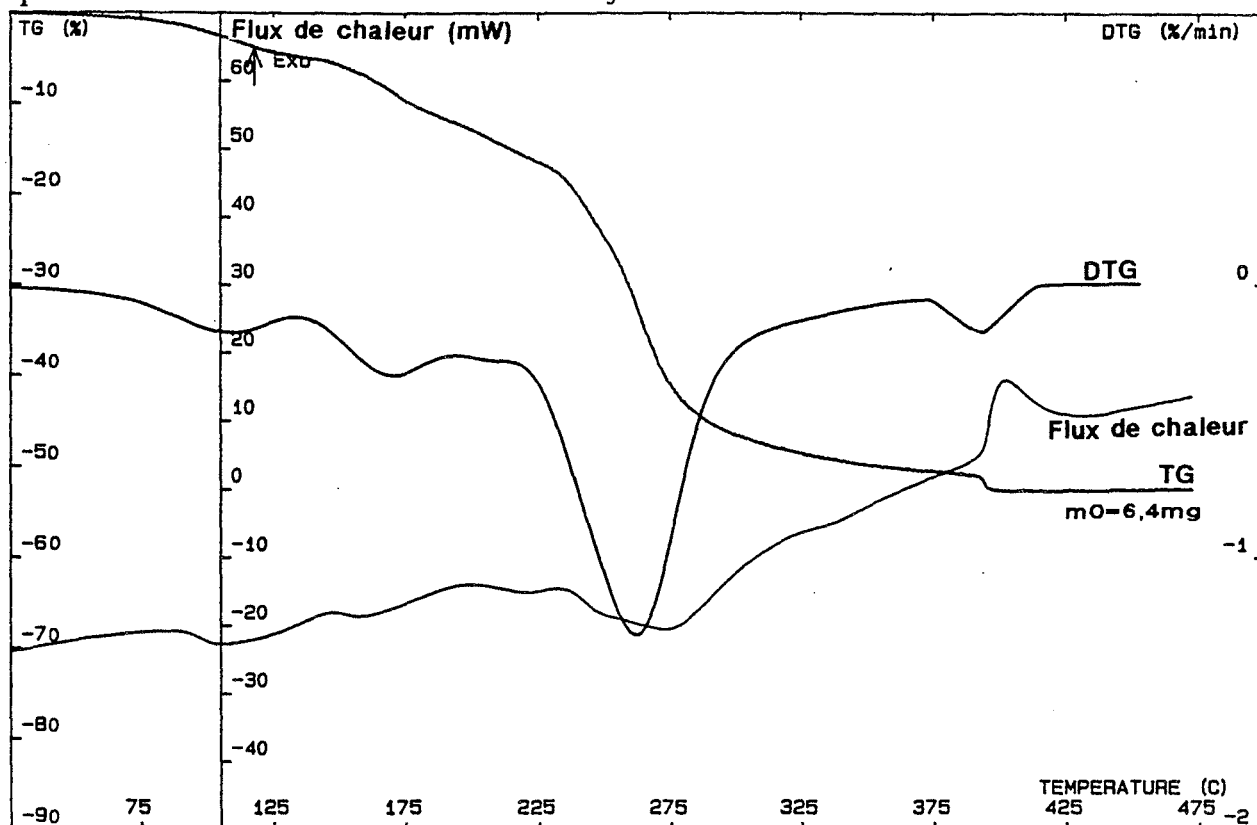


Figure 24 : étude de la décomposition du précurseur "Mo-oxalate" sous balayage d'oxygène par A.T.G.-D.S.C.

L'étude par diffraction de rayons X haute température de la décomposition sous air du produit permet d'observer les raies caractéristiques du précurseur jusqu'à 250°C. A partir de cette température, le produit devient amorphe puis commence à cristalliser sous forme d'oxyde de molybdène (MoO_3) dès 350°C ; à 400°C l'oxyde de molybdène est complètement cristallisé.

* décomposition sous azote

Lorsque la décomposition du produit se fait sous balayage d'azote pur, la dernière variation de masse est observée à 390°C, représente 1,8 % de la masse initiale et elle est accompagnée d'un phénomène thermique bien marqué (figure 25).

Les autres variations de masse et phénomènes thermiques observés avant 300°C sont identiques à ceux enregistrés lors de la décomposition sous oxygène.

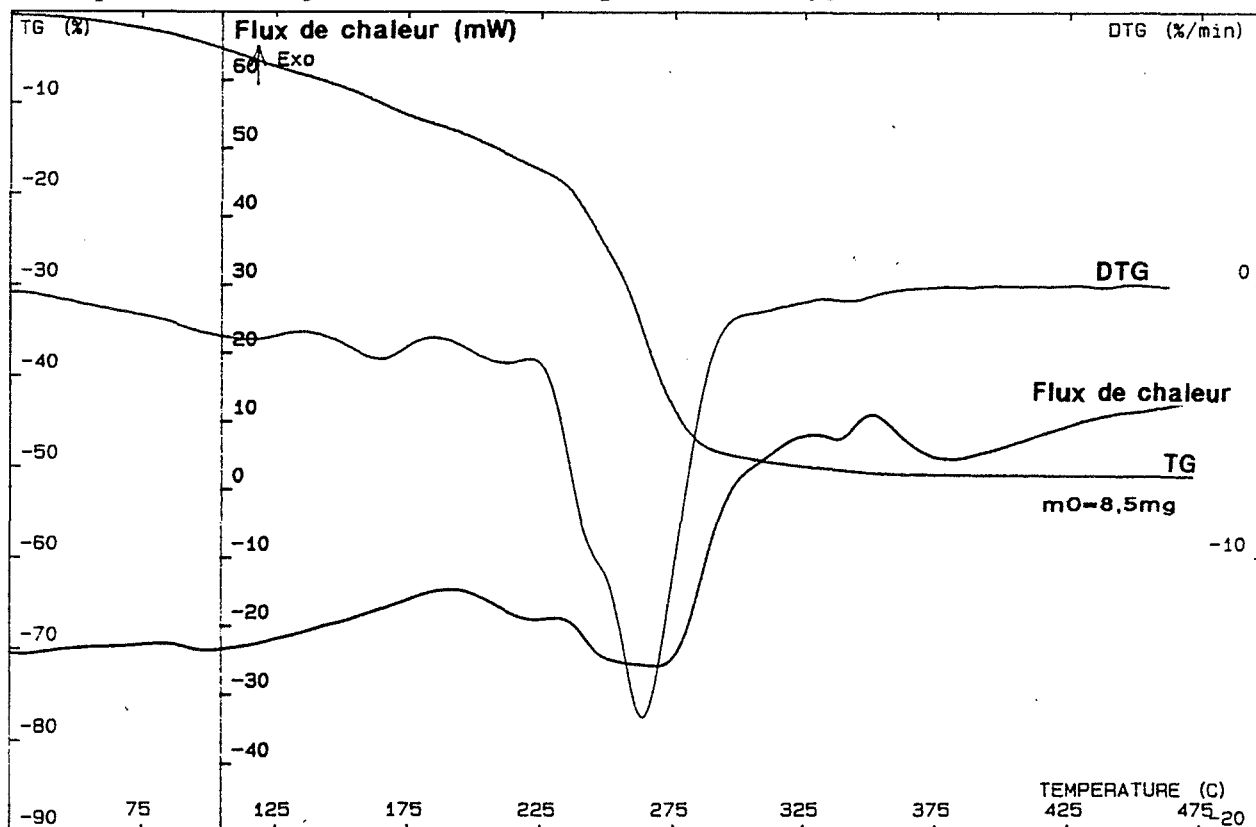


Figure 25 : étude de la décomposition du précurseur "Mo-oxalate" sous balayage d'azote par A.T.G.-D.S.C.

Le diffractogramme du produit recueilli en fin de décomposition sous azote présente les raies caractéristiques du dioxyde de molybdène (MoO_2) [29]. Le molybdène est au degré d'oxydation IV. L'analyse par diffraction de rayons X haute température montre que le produit chauffé sous balayage d'azote conserve la structure du précurseur jusqu'à 250°C puis devient

amorphe. Nous observons à partir de 400°C, un mélange de MoO₂ et de Mo₄O₁₁, où le molybdène a un degré d'oxydation proche de 4 :

$$\langle \text{Mo}_4\text{O}_{11} \rangle = \langle \text{MoO}_3 \rangle_3 + \langle \text{MoO}_2 \rangle$$

Nous pouvons écrire Mo₄O₁₁ sous la forme MoO_{2,75} [30].

En absence d'oxygène, le molybdène initialement de degré VI passe à un degré 5,5 pour finir à un degré IV.

1.2.5. Evolution thermique d'un mélange 50 % en poids de l'oxalate de nickel et du précurseur "Mo-oxalate"

L'étude conduite par diffraction de rayons X haute température permet d'observer que les produits mélangés se comportent comme les produits purs et les transitions sont observées pour les mêmes températures.

Une analyse de ce mélange par A.T.G. et spectromètre de masse couplés met en évidence une perte de H₂O, CO₂ et CO à 230°C puis une perte de CO₂ et de CO à 350°C conduisant à un mélange NiO, MoO₃.

1.2.6. Evolution thermique du "précurseur oxalate" pour donner du NiMoO₄

*** décomposition sous oxygène**

L'étude de la décomposition du précurseur "oxalate" sous balayage de 95 % d'hélium et 5 % d'oxygène, par A.T.G. et spectromètre de masse couplés (figure 26) met en évidence les mêmes variations de masse que pour le mélange étudié précédemment.

Une mole de précurseur perd : 1,7 mole d'eau à 60°C, puis 4,9 moles d'eau et 0,9 mole de CO₂ et CO à 240°C et enfin 1,1 mole de CO₂ et de CO à 360°C.

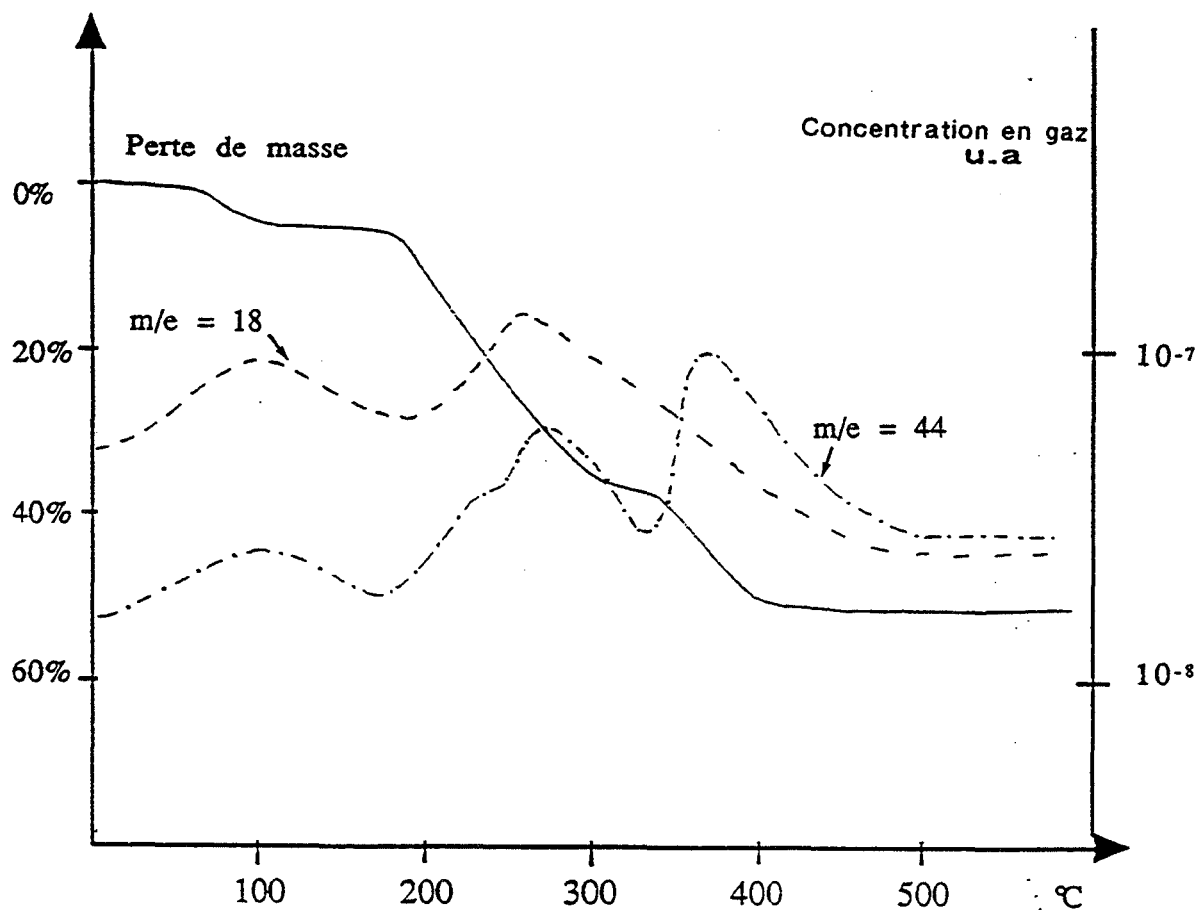
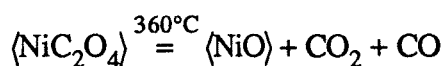
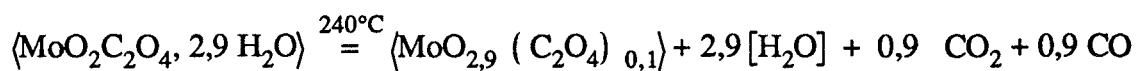
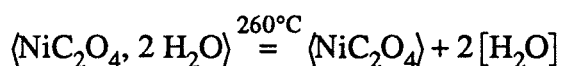
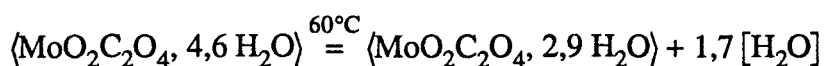


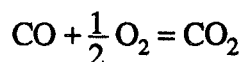
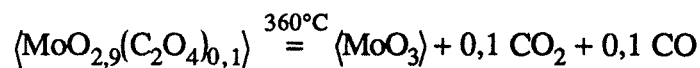
Figure 26 : variation de masse et spectres des masses 18 et 44.

Au vu des résultats de la diffraction de rayons X et du bilan massique précédent, nous proposons pour le précurseur oxalate la formule suivante :

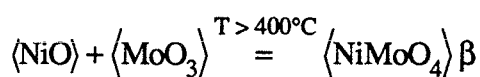


Nous pouvons écrire le mécanisme de décomposition du précurseur oxalate sous faible pression d'oxygène :





L'étude de la décomposition du précurseur "oxalate" sous air par diffraction de rayons X haute température (figure 27), montre l'apparition du mélange NiO-MoO₃ dès 350°C. A 400°C, une faible quantité de NiMoO₄β apparaît. Cette quantité augmente avec la température et la durée du traitement :



Les résultats obtenus par diffractométrie des rayons X à haute température sont confirmés par l'analyse infrarouge de produits calcinés dans un four à 350°C, 450°C et 550°C sous air pendant 15 h et refroidis à température ambiante.

Pour le produit calciné à 550°C pendant 15 h, les bandes d'absorption caractéristiques de la phase NiMoO₄β haute température sont observées (800, 890 cm⁻¹) ainsi que celles de la phase basse température (625, 930, 960 cm⁻¹). Les bandes du MoO₃ (640, 890 et 1000 cm⁻¹) ne sont pas présentes (figure 28).

Les produits calcinés à 450°C (figure 29) et 350°C (figure 30) pendant 15 h, contiennent encore du MoO₃ car la température de calcination n'est pas suffisamment élevée pour permettre l'accomplissement total de la réaction solide-solide : $\langle \text{NiO} \rangle + \langle \text{MoO}_3 \rangle \rightarrow \langle \text{NiMoO}_4 \rangle \beta$.

Les bandes d'adsorption du NiO ne sont pas observées car elles apparaissent vers 465 cm⁻¹.

L'étude du refroidissement d'un produit calciné 15 h par diffraction de rayons X haute température ne permet pas d'observer la transition de phase β → α. La transition de phase se produit environ une heure après l'arrêt total du chauffage et le retour à température ambiante.

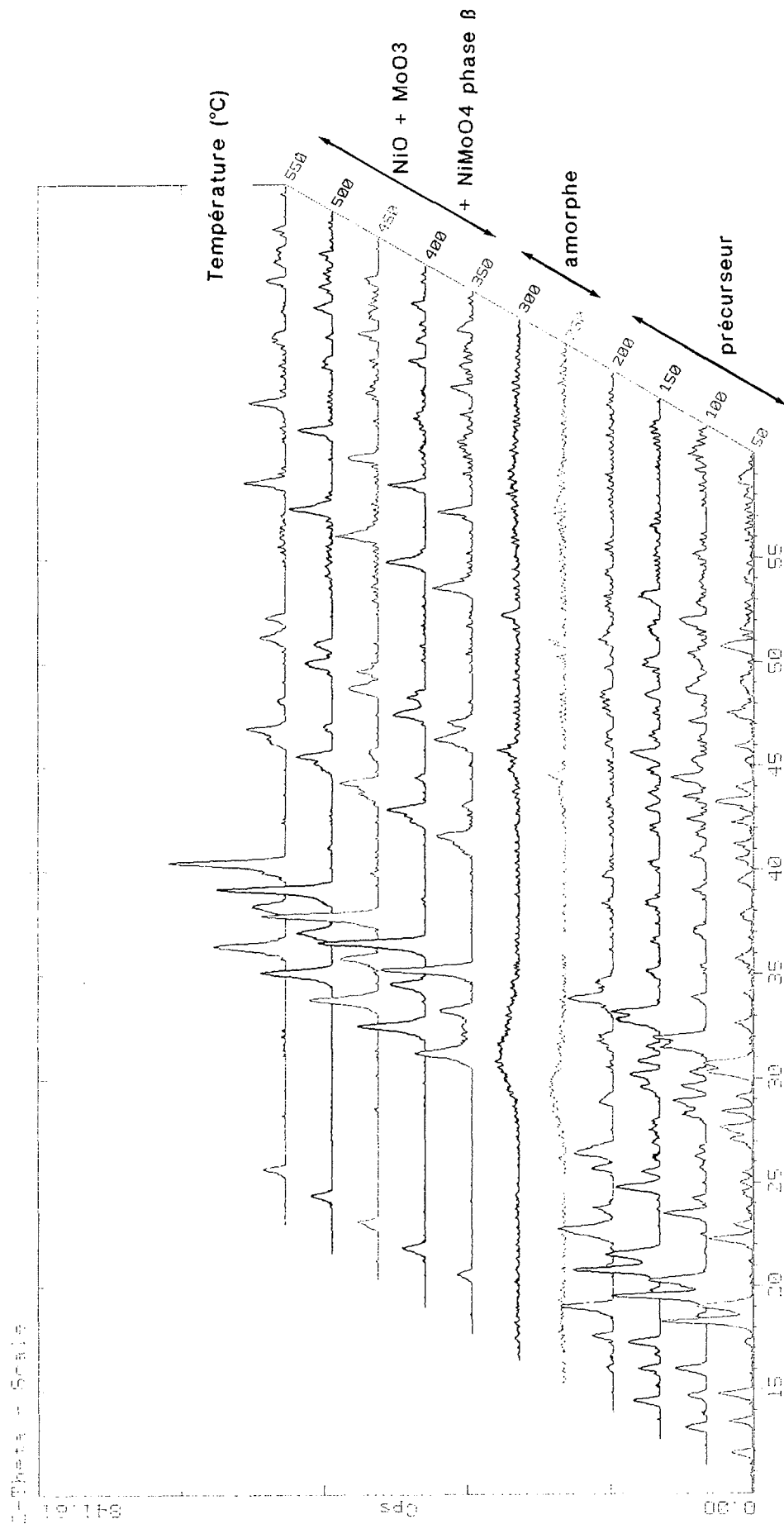


Figure 27 : étude par diffraction des rayons X à haute température de la décomposition du précurseur "oxalate".

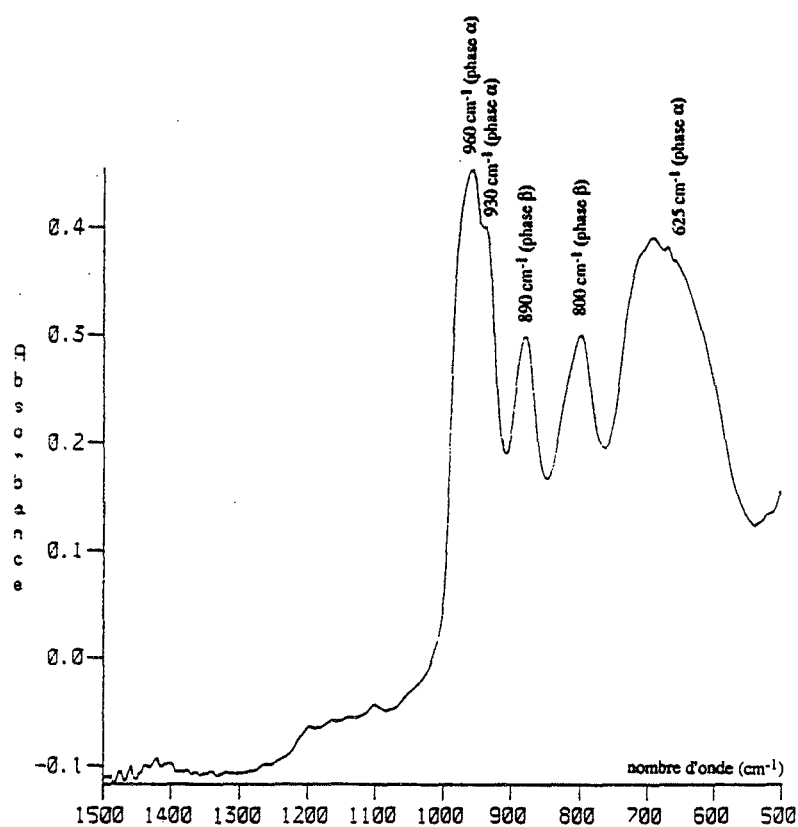


Figure 28 : analyse IR du produit obtenu après calcination à 550°C pendant 15 h du précurseur "oxalate".

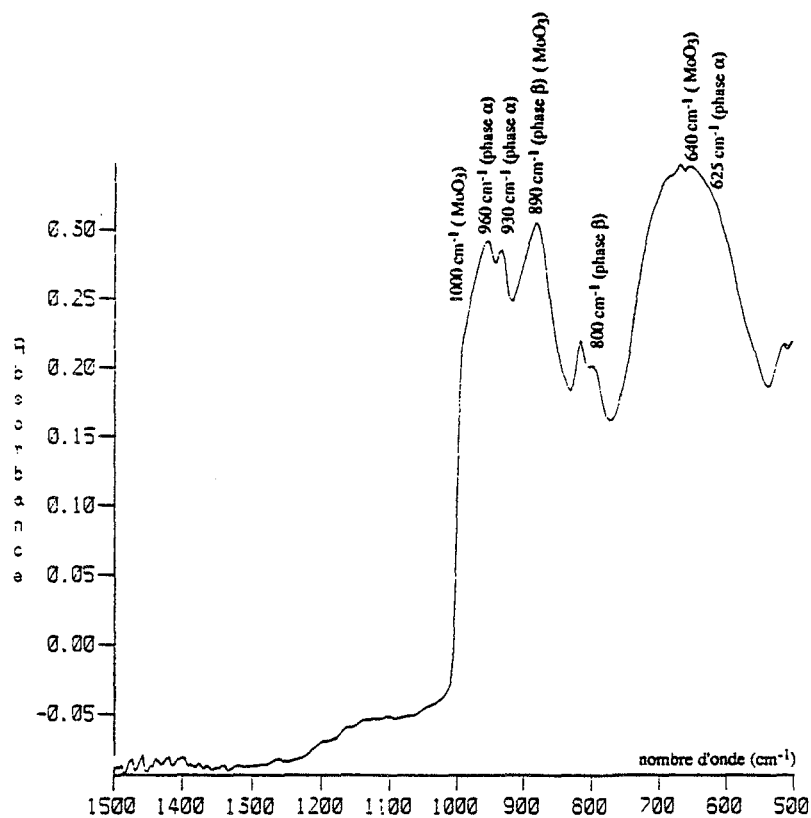


Figure 29 : analyse IR du produit obtenu après calcination à 450°C pendant 15 h du précurseur "oxalate".

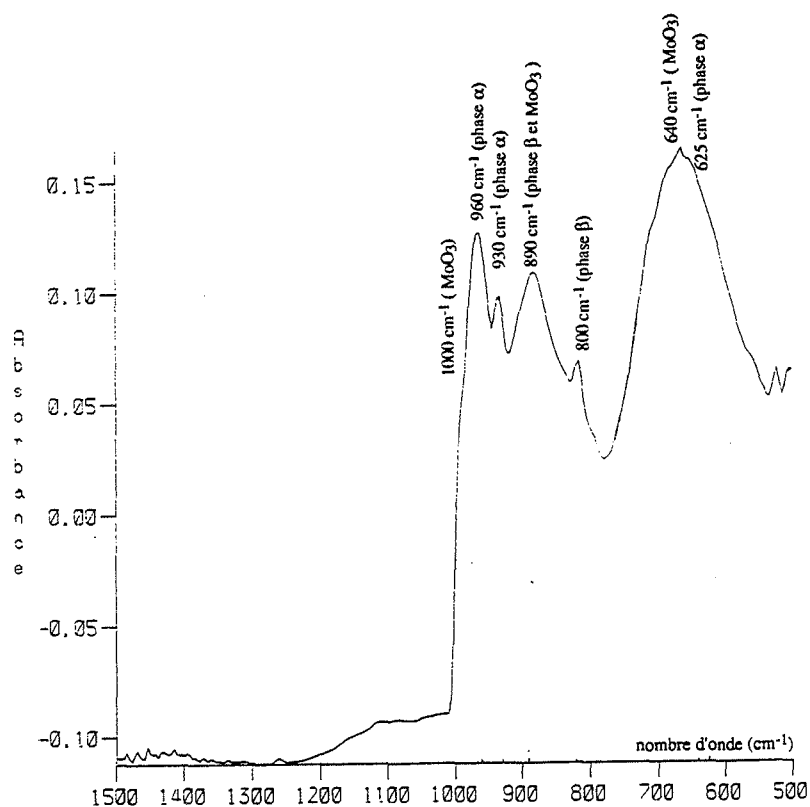


Figure 30 : analyse IR du produit obtenu après calcination à 350°C pendant 15 h du précurseur "oxalate".

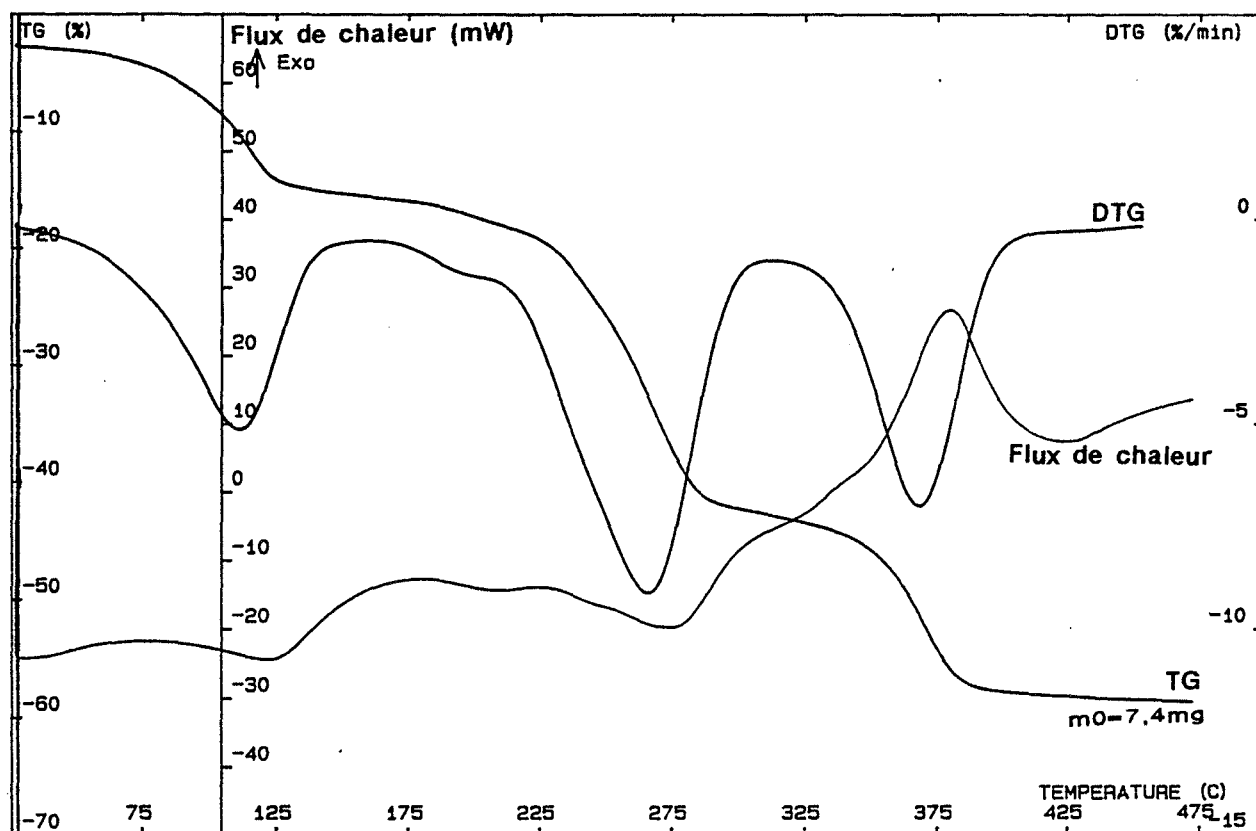


Figure 31 : A.T.G.-D.S.C. de la décomposition sous balayage d'oxygène.

Les phénomènes thermiques qui accompagnent les pertes de masse successives (figure 31) peuvent être expliqués par les interprétations proposées lors de l'étude de la décomposition de l'oxalate de nickel et du précurseur "Mo-oxalate" pris séparément.

* décomposition sous azote

L'étude de l'influence de l'atmosphère gazeuse conduit à des conclusions identiques à celles obtenues pour les produits étudiés séparément. Les variations de masse et effets thermiques observés en-deçà de 300°C sont les mêmes quelle que soit l'atmosphère. La dernière réaction a lieu respectivement à 365 et 395°C si la décomposition se fait sous oxygène ou sous azote (figure 32). Sous oxygène, la variation de masse est accompagnée d'un effet exothermique.

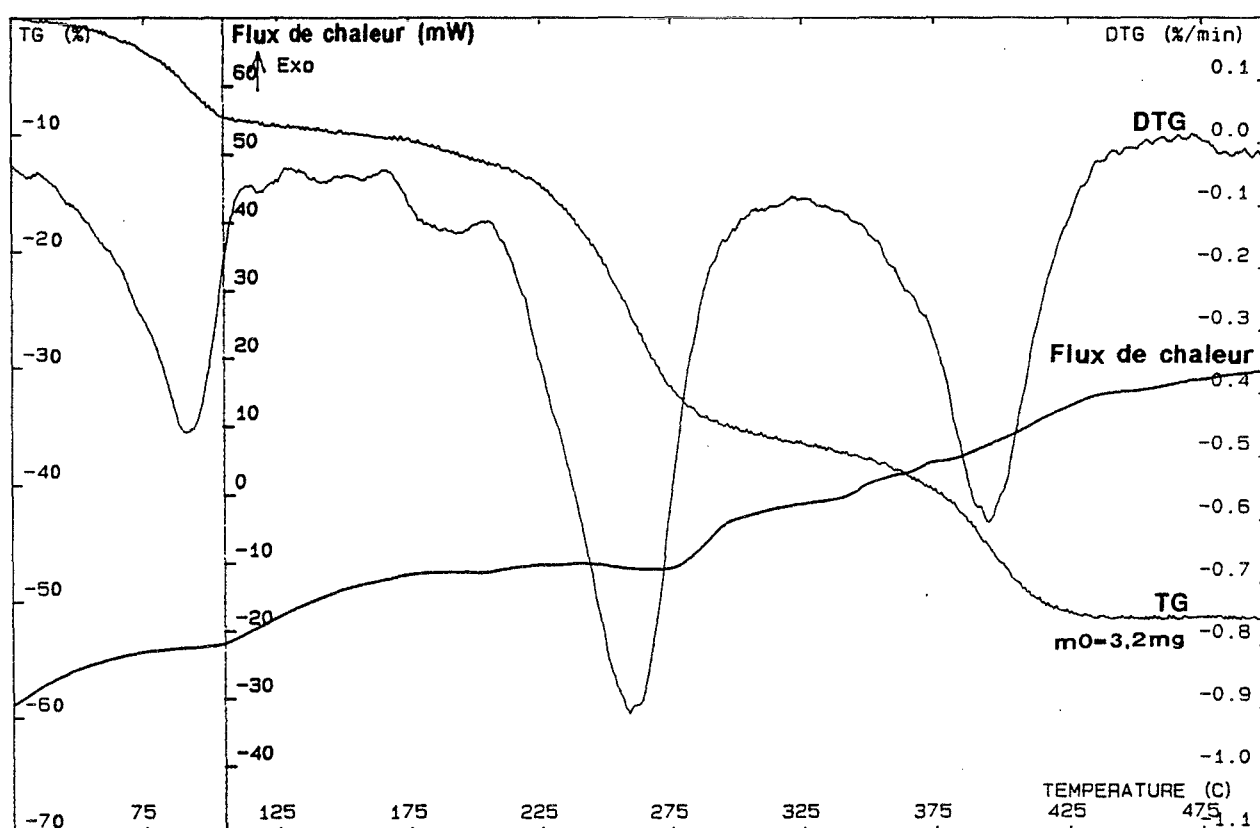


Figure 32 : A.T.G.-D.S.C. de la décomposition sous balayage d'azote.

2. Caractérisation du molybdate de nickel "ex oxalate"

Le produit que nous caractérisons est le molybdate de nickel obtenu après 15 h de calcination à 550°C sous air du précurseur oxalate.

2.1. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses indiquent 1,01 atome de nickel ; 0,98 atome de molybdène et 3,76 atomes d'oxygène. Le rapport atomique Ni/Mo est proche de la stoechiométrie : il est de 1,03.

2.2. Identification par diffraction des rayons X

Le molybdate de nickel "ex oxalate" présente principalement les raies caractéristiques du $\text{NiMoO}_4\alpha$ et une faible quantité de phase β .

Nous pouvons estimer la fraction molaire de phase β en mesurant le rapport des intensités de la raie principale de la phase β et de la phase α ($I_\beta/I_\alpha = 0,05$), sachant que la fraction molaire de phase β , x_β , est égale à :

$$x_\beta = \frac{\frac{I_\beta}{I_\alpha}}{\frac{I_\beta}{I_\alpha} + \frac{I_\beta^0}{I_\alpha^0}}$$

avec : I_α^0 : intensité de la raie principale de la phase α pure

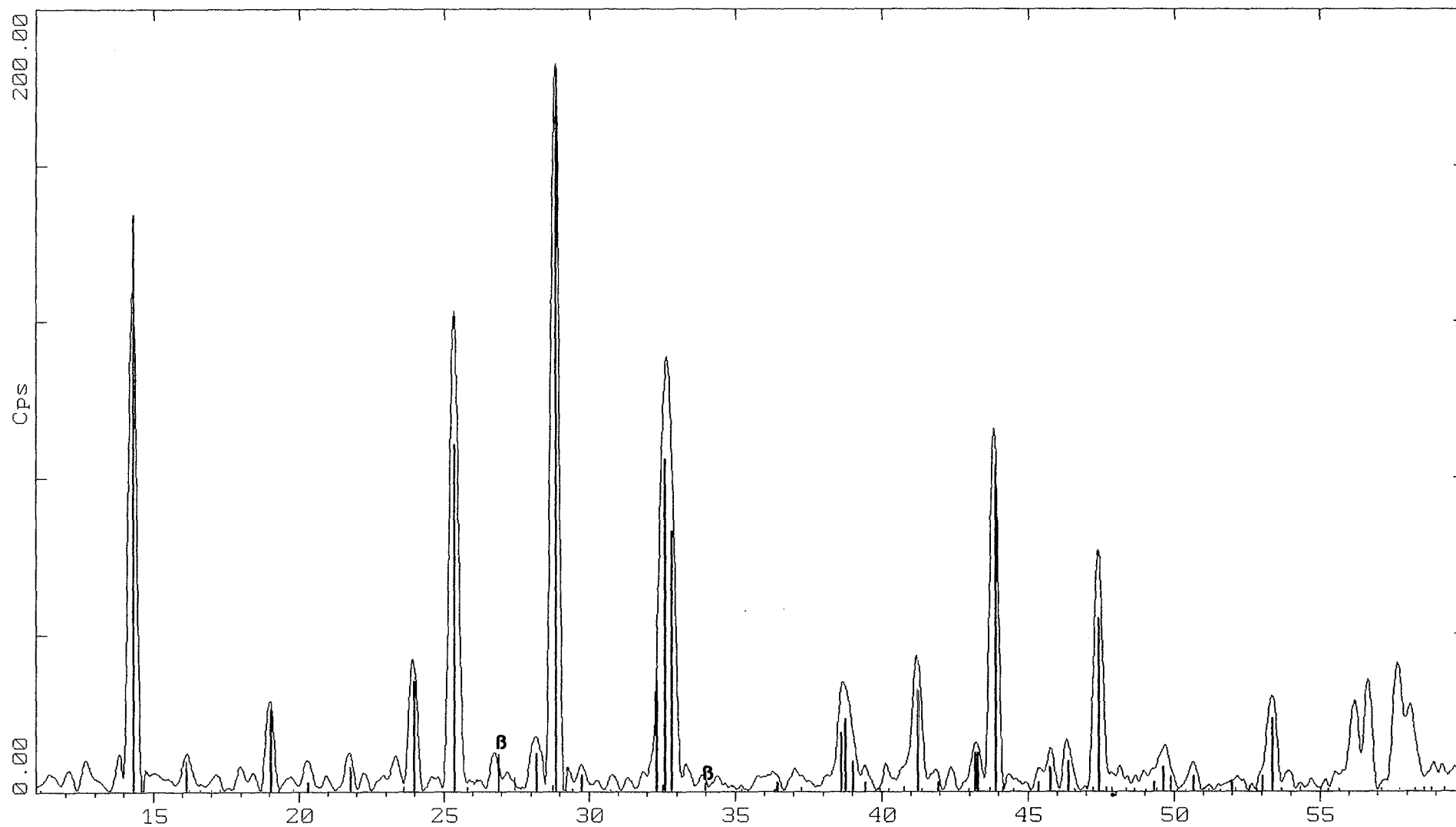
I_β^0 : intensité de la raie principale de la phase β pure.

Le détail des calculs est développé en Annexe 6 et le rapport I_β^0/I_α^0 est estimé à 1,9.

Nous calculons x_β égal à 0,025.

2-Theta - Scale

ECOLE DES MINES DE SAINT ETIENNE 24-Mar-1995 10:50



NiMoO4 ex "oxalate"

(CT: 1.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5409Ao, TC : Room)

33-0948 * NiMoO4 Nickel Molybdenum Oxide (WL: 1.5409Ao)

NiMoO4 phase β

(WL: 1.5406Ao)

2.3. Taille de grain

Le produit est formé d'agglomérats de cubes d'arête égale à 1 μm (figure 34).

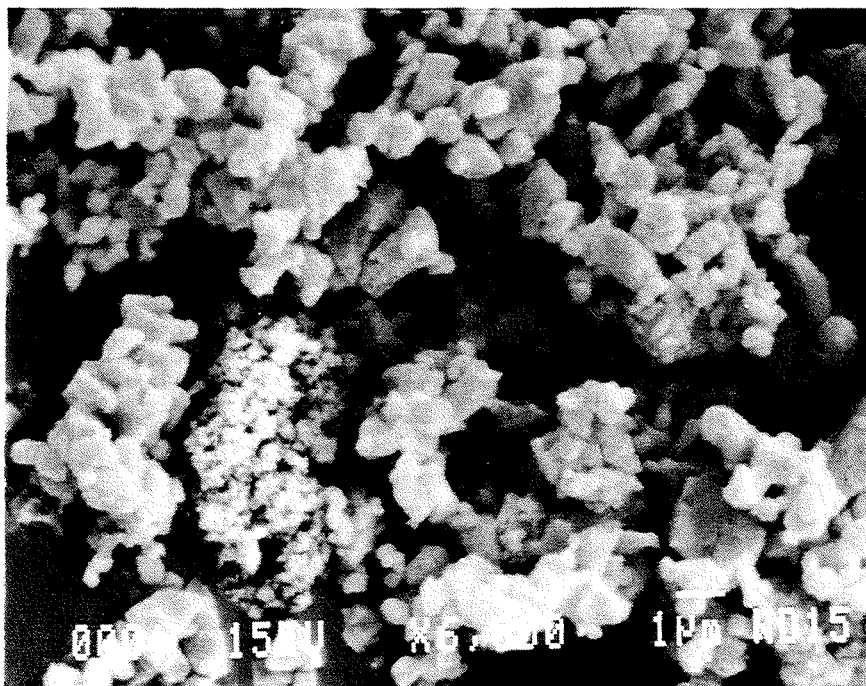


Figure 34 : photographie du molybdate de nickel "ex oxalate" par microscopie électronique.

2.4. Surface spécifique

La surface spécifique du NiMoO_4 obtenu après 15 heures de calcination à 550°C du précurseur oxalate, mesurée après 1/2 h de dégazage sous vide à 80°C est égale à $9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

2.5. Masse volumique

La valeur expérimentale calculée à partir de 30 mesures pycnométriques est égale à $4,9077 \pm 0,0820 \text{ g.cm}^{-3}$. La valeur estimée à partir de la composition atomique mesurée et des considérations cristallographiques vaut $4,8302 \text{ g.cm}^{-3}$.

2.6. Thermoluminescence

Dans les conditions opératoires précisées lors de l'étude de NiMoO_4 "ex ammonium", un faible signal de thermoluminescence est obtenu pour le molybdate de nickel "ex oxalate" alors qu'aucun signal n'a été enregistré pour le molybdate de nickel "ex ammonium" (figure 35) et ceci malgré la présence de nickel, "centre poison" de luminescence.

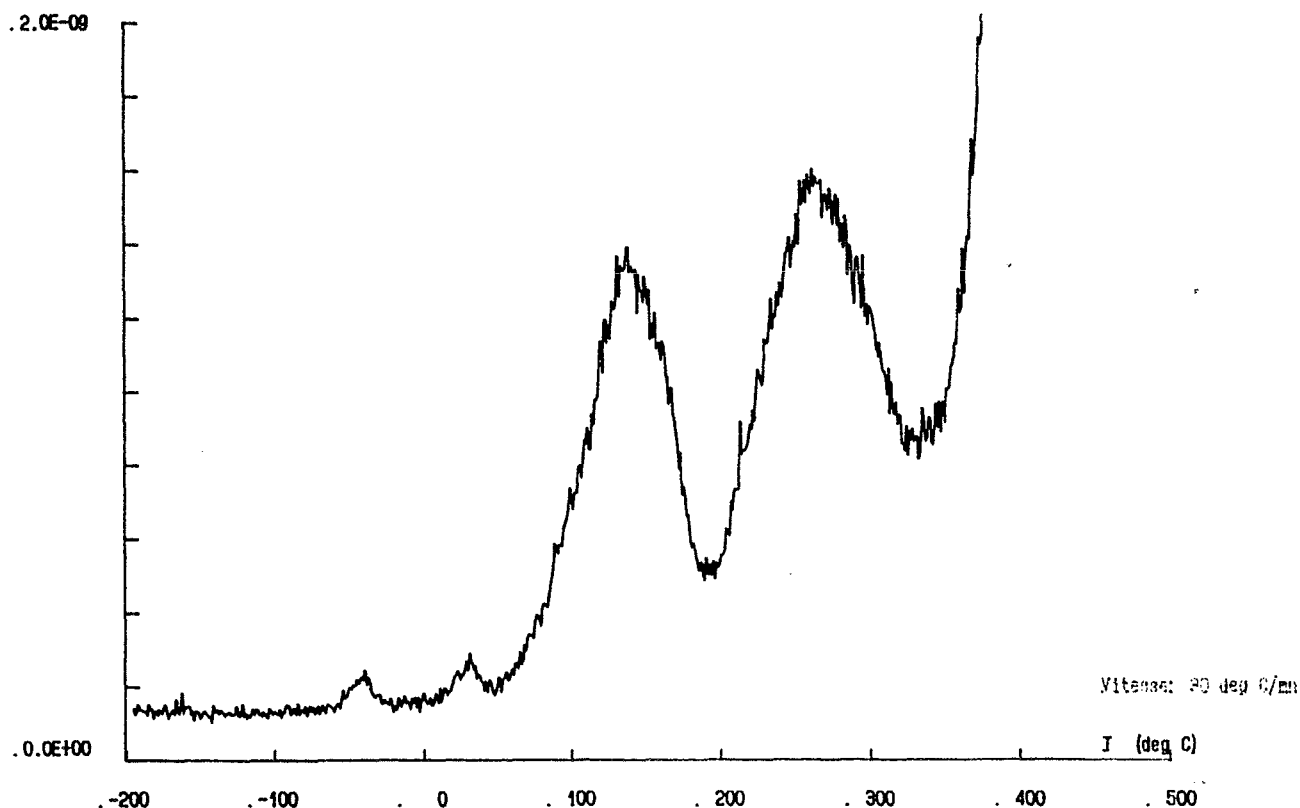


Figure 35 : thermogramme du produit "ex oxalate".

Nous ne pouvons interpréter l'origine de ces pics. Une analyse spectrale du signal apporterait un complément utile, mais la faible intensité des signaux ne permet pas une telle détermination.

2.7. Résultats de conductivité électrique

Le molybdate de nickel stoechiométrique "ex oxalate" présente une conductivité électronique de type n.

Nous remarquons que ces résultats diffèrent de ceux obtenus sur le molybdate de nickel stoechiométrique "ex ammonium".

2.8. Résultats catalytiques

Les mesures sont conduites dans les conditions décrites lors de l'étude cinétique (A.II.1.1.) avec 0,5 g de catalyseur obtenu après 2 h de calcination des précurseurs à 550°C sous air ($S_{\text{NiMoO}_4 \text{ "ex oxalate"}} \approx 11,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Les essais catalytiques sont conduits à 500°C.

Les résultats de conversion en propane et sélectivité en propène, CO, CO₂ et acroléine obtenus pour les molybdates de nickel stoechiométriques "ex oxalate" et "ex ammonium" sont présentés dans le tableau 9 :

	Conversion %	Sélectivité %			
	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	CO	CO ₂	C ₃ H ₄ O
NiMoO ₄ "ex ammonium" phase α	14,7	50,6	25,1	22,3	1,7
NiMoO ₄ "ex oxalate" phase α + faible quantité β	16,7	56,1	26	13,8	3,7

Tableau 9 : comparaison des résultats catalytiques obtenus pour les catalyseurs stoechiométriques.

Dans un premier temps, nous observons que le molybdate de nickel "ex oxalate" donne de meilleurs résultats quant à la conversion en propane et à la sélectivité en propène, et ceci avec une surface spécifique environ cinq fois plus faible ($S_{\text{NiMoO}_4 \text{ "ex ammonium"}} \approx 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $S_{\text{NiMoO}_4 \text{ "ex oxalate"}} \approx 11,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Dans le cas du produit "ex oxalate", la valeur de sélectivité en propène est plus importante peut-être grâce à la présence de phase β stabilisée à température ambiante ($I_p/I_\alpha = 0,1$ et $x_\beta = 0,05$).

Par contre, la phase β est moins active et nous devrions observer une conversion plus faible avec un produit contenant un peu de phase β qu'avec un produit cristallisé totalement en phase α . Au contraire, les valeurs de conversion obtenues avec le produit contenant de la phase β sont plus fortes.

Le molybdate de nickel "ex oxalate" semble être un meilleur catalyseur bien que sa surface spécifique soit faible.

Nous allons calculer les constantes cinétiques ($\text{mol.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) des vitesses mesurées pour chaque produit et les comparer (tableau 10).

Nous avons vu que nous pouvions calculer la constante cinétique de la réaction sachant que :

$$k_1 \text{ ou } k_2 \quad K_1 \quad K_4 = \frac{-\ln\left(1 - a \frac{RT}{q}\right)}{\beta L}$$

avec : $a = \mathcal{R}_L / P_{\text{C}_3\text{H}_8}(0)$,

\mathcal{R}_L étant la vitesse globale de formation du propène en mol.s^{-1} .

$$\beta = \frac{S_g \rho_s \tau_1 (1 - \phi) A_0 RT}{q}$$

$$P_{\text{C}_3\text{H}_8}(0) = 15.10^3 \text{ Pa}$$

$$\rho_s \approx 5.10^6 \text{ g.m}^{-3}$$

$$\tau_1 = 0,031 \text{ avec une masse de catalyseur} = 0,5 \text{ g}$$

$$(1 - \phi) = 0,7$$

$$A_0 = 7,85.10^{-5} \text{ m}^2$$

$$R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$T = 500^\circ\text{C} = 773 \text{ K}$$

$$q = 4,16.10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$$

$$S_g : \text{ surface spécifique variable suivant le produit (m}^2.\text{g}^{-1}\text{).}$$

	\mathcal{R}_L (mol.s ⁻¹)	S_g (m ² .g ⁻¹)	k_1 ou k_2 K_1 K_4 (mol.Pa ⁻¹ .s ⁻¹ .m ⁻²)
NiMoO ₄ "ex ammonium"	2,07.10 ⁻⁶	50	3,64.10 ⁻¹²
NiMoO ₄ "ex oxalate"	2,6.10 ⁻⁶	11,8	20.10 ⁻¹²

Tableau 10 : constantes cinétiques des catalyseurs stoechiométriques.

La constante cinétique du molybdate de nickel "ex oxalate" est environ six fois plus forte que celle du molybdate de nickel "ex ammonium".

Le produit "ex oxalate" est un catalyseur plus performant que le produit obtenu par voie "ammonium", sa très haute vitesse spécifique permettant de compenser les effets d'une faible surface spécifique.

Nous remarquons qu'une différence de propriétés physico-chimiques entre les deux produits est à mettre en parallèle avec cette différence de performances catalytiques : en effet, le produit "ex oxalate", bon catalyseur, présente une conductivité de type n alors que le produit "ex ammonium", catalyseur médiocre, présente une conductivité de type p.

B. Influence de la non-stoechiométrie du molybdate de nickel sur ses propriétés physico-chimiques

I. Caractérisation de molybdates de nickel surstoechiométriques en nickel préparés par la voie "ammonium"

1. Du précurseur au molybdate de nickel

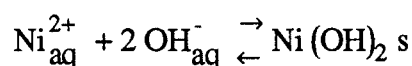
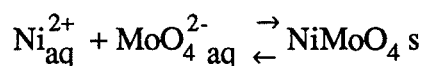
1.1. Obtention d'un précurseur

Le précurseur est une poudre verte obtenue par précipitation dans les conditions suivantes : les composés de départ sont le nitrate de nickel hydraté et l'heptamolybdate d'ammonium.

De l'heptamolybdate d'ammonium est dissout dans 800 ml d'eau distillée de façon à obtenir une concentration 0,25 M en molybdène, la solution est chauffée à 85°C. Le pH est ajusté avec de l'ammoniaque pour atteindre un rapport NH_3/Mo égal à 1,5. Une solution 0,25 M en nitrate de nickel chauffée à 85°C y est ajoutée avec une vitesse de 7 ml.min⁻¹. Un précipité est immédiatement formé et le pH chute après une heure de 8,48 à 7,09 [1, 2].

Le produit est filtré à chaud pendant environ 30 min, lavé avec de l'eau à 90°C puis séché dans une étuve à 120°C pendant 15 h.

Le pH étant supérieur à 6 pendant la précipitation, deux réactions peuvent avoir lieu avec les ions Ni^{2+} , MoO_4^{2-} contenus dans la solution aqueuse et ammoniacale (Annexe 1).

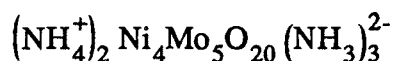


Dans ces conditions, nous pouvons nous attendre à obtenir un précurseur légèrement surstoechiométrique en nickel [2].

1.2. Caractérisation

1.2.1. Identification par diffraction des rayons X

Le diffractogramme du précurseur (figure 36) présente des raies indexées par Astier [31]. La formule qu'il propose est :



Le rapport atomique Ni/Mo est égal à 0,8.

Pezerat [32] indique que les molybdates de nickel hydratés ont un système cristallographique triclinique et traite les problèmes de non stoechiométrie pouvant être observés pour ces produits.

Nous allons maintenant étudier l'évolution thermique du précurseur pour déterminer sa formule réelle, en évaluant les quantités d'eau et d'ammoniac présentes.

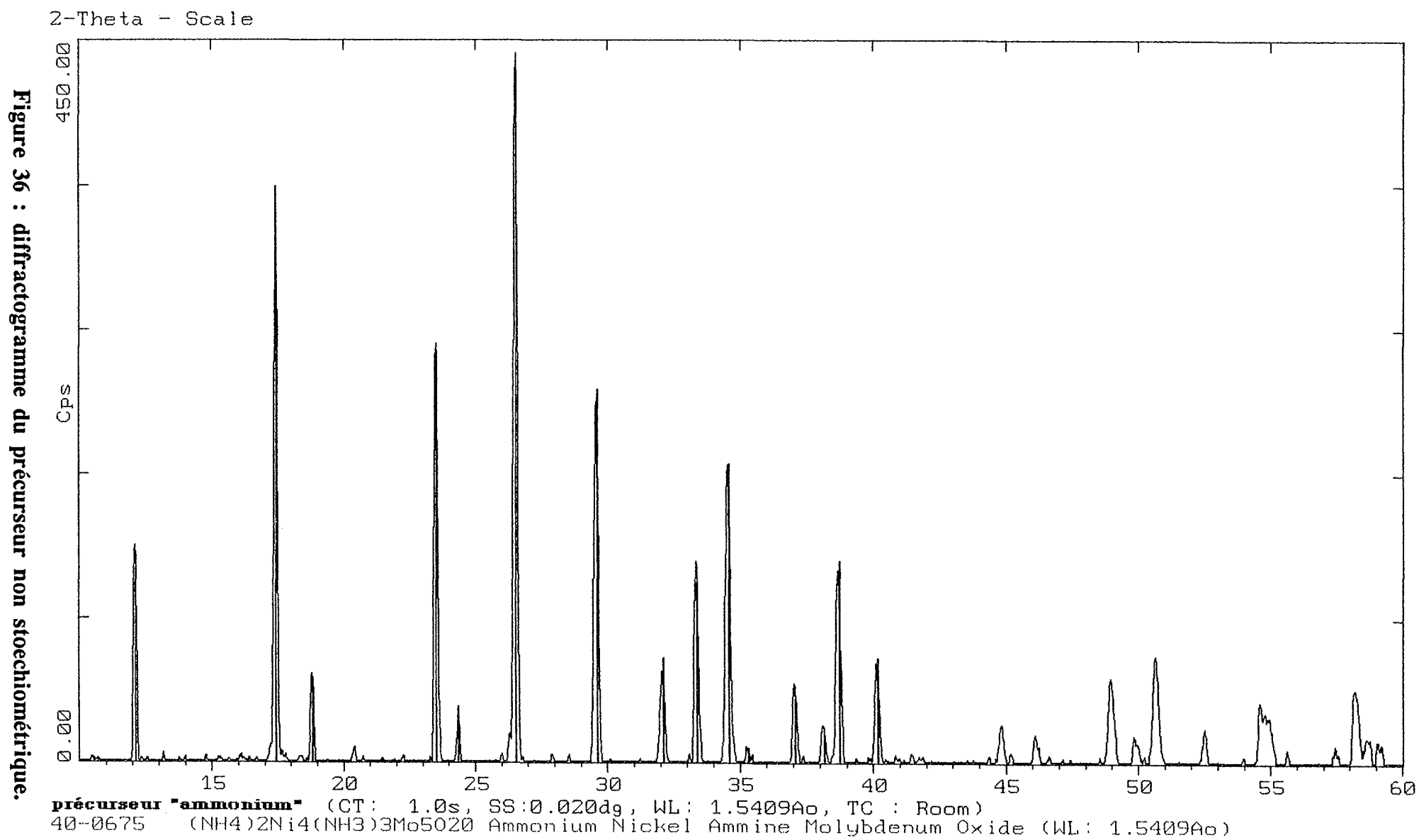
1.2.2. Evolution thermique

L'étude que nous avons menée par A.T.D. (figure 37.a.) (creuset de platine, balayage d'azote à pression atmosphérique) met en évidence un pic endothermique unique, intense entre 385°C et 470°C.

Le pic correspond à une perte de masse de 13,75 % enregistrée par A.T.G. (figure 37.b.) dans la même zone de température.

Une mesure faite par A.T.G. et D.S.C. couplées confirment la simultanéité des deux phénomènes.

Les gaz dégagés lors de la décomposition du précurseur sont analysés par thermodésorption (figure 37.c.). L'eau (masse 18) et l'ammoniac (masses 17 et 16) sont détectés en grande quantité entre 345°C et 475°C, avec une quantité d'ammoniac apparaissant supérieure à celle de l'eau. Aucun autre gaz n'a pu être mis en évidence.



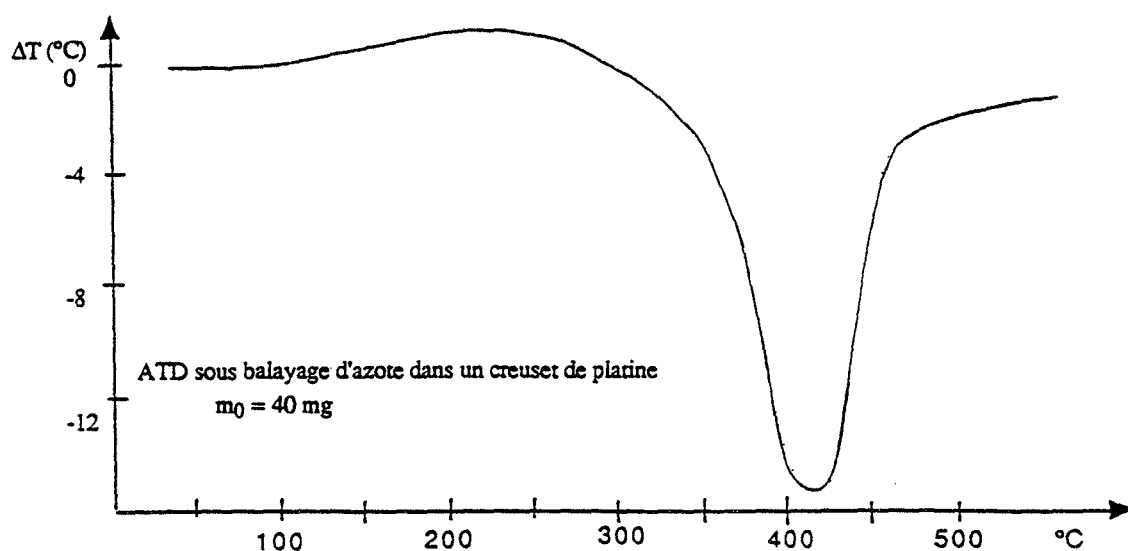


Figure 37.a. : décomposition du précurseur surstoéchiométrique en nickel étudié par A.T.D.

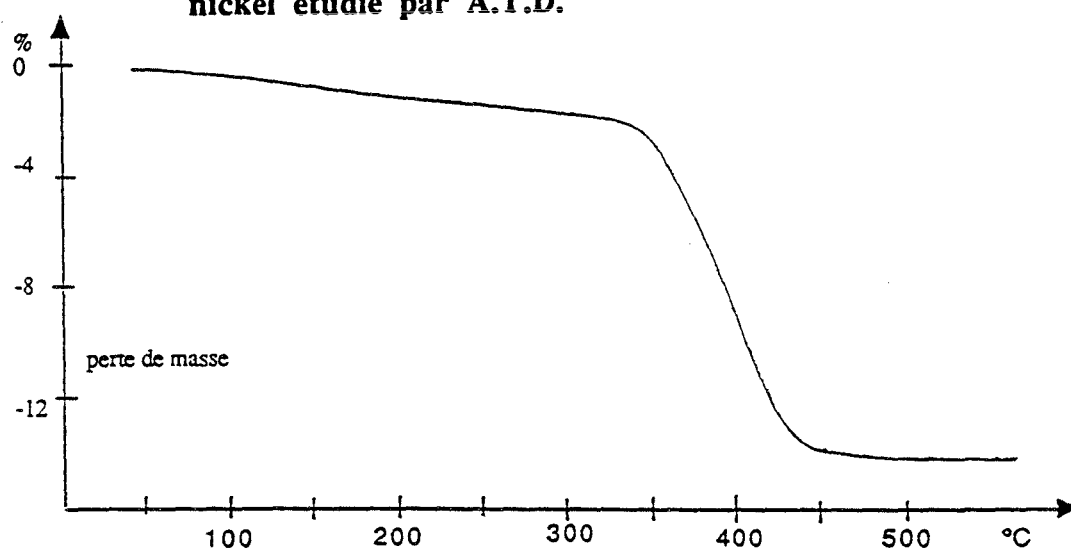


Figure 37.b. : décomposition du précurseur surstoéchiométrique en nickel étudié par A.T.G.

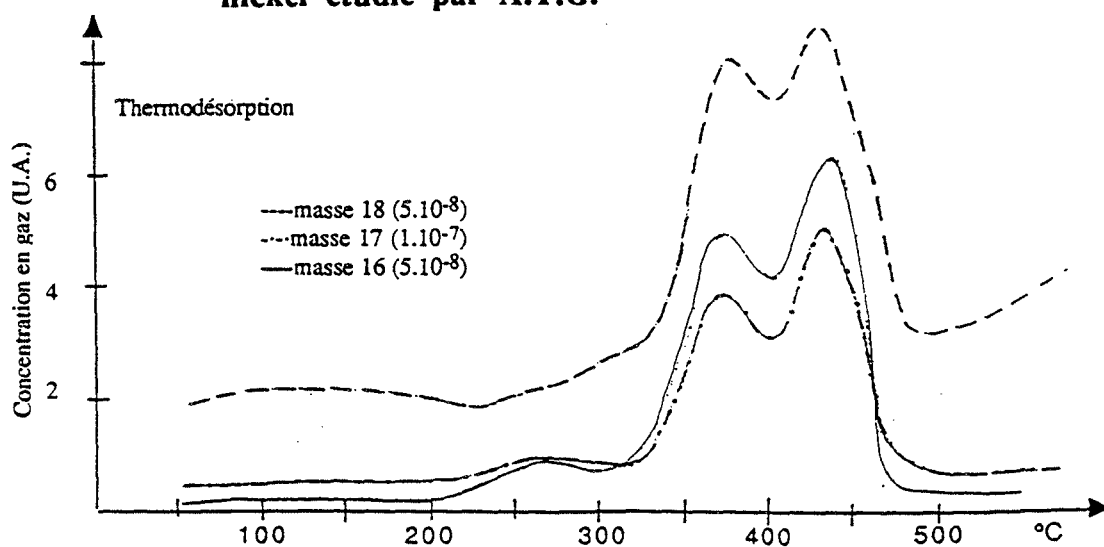


Figure 37.c. : décomposition du précurseur surstoéchiométrique en nickel étudié par thermodésorption.

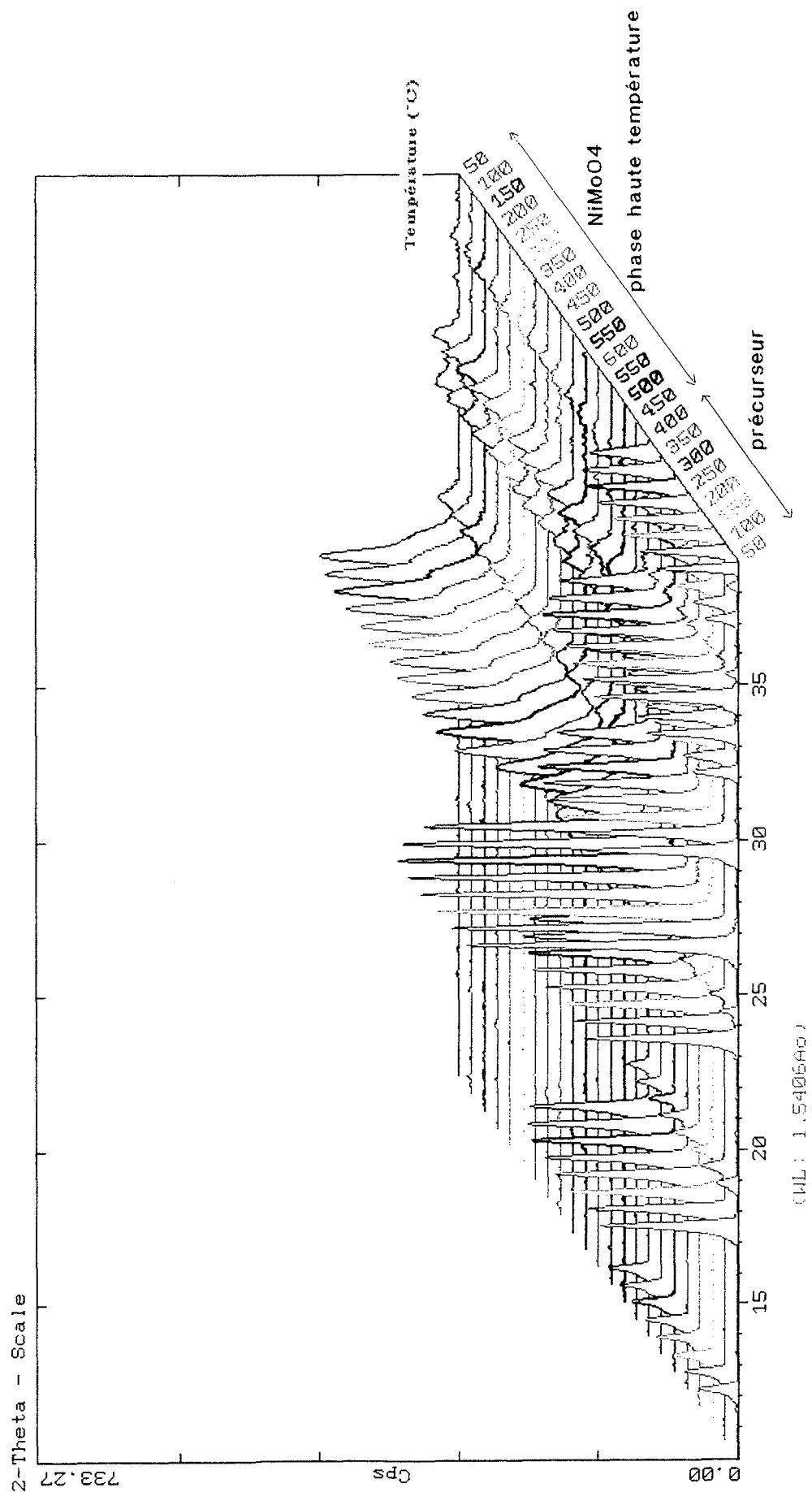


Figure 38 : décomposition du précurseur surstoechiométrique en nickel étudié par D.R.X.H.T.

Lors d'une étude de la calcination à 600°C sous air du produit par diffraction des rayons X haute température (figure 38), nous observons la cristallisation du molybdate de nickel phase β directement à partir du précurseur, à une température de 650°C environ.

L'analyse par infrarouge à transformée de Fourier du précurseur (figure 39) montre les pics caractéristiques de l'ammonium (1780, 1400, 3700 cm^{-1}) et un pic de l'eau (1620 cm^{-1}).

Le produit calciné à 500°C et refroidi à température ambiante ne présente plus ces pics observés lors de l'analyse du précurseur.

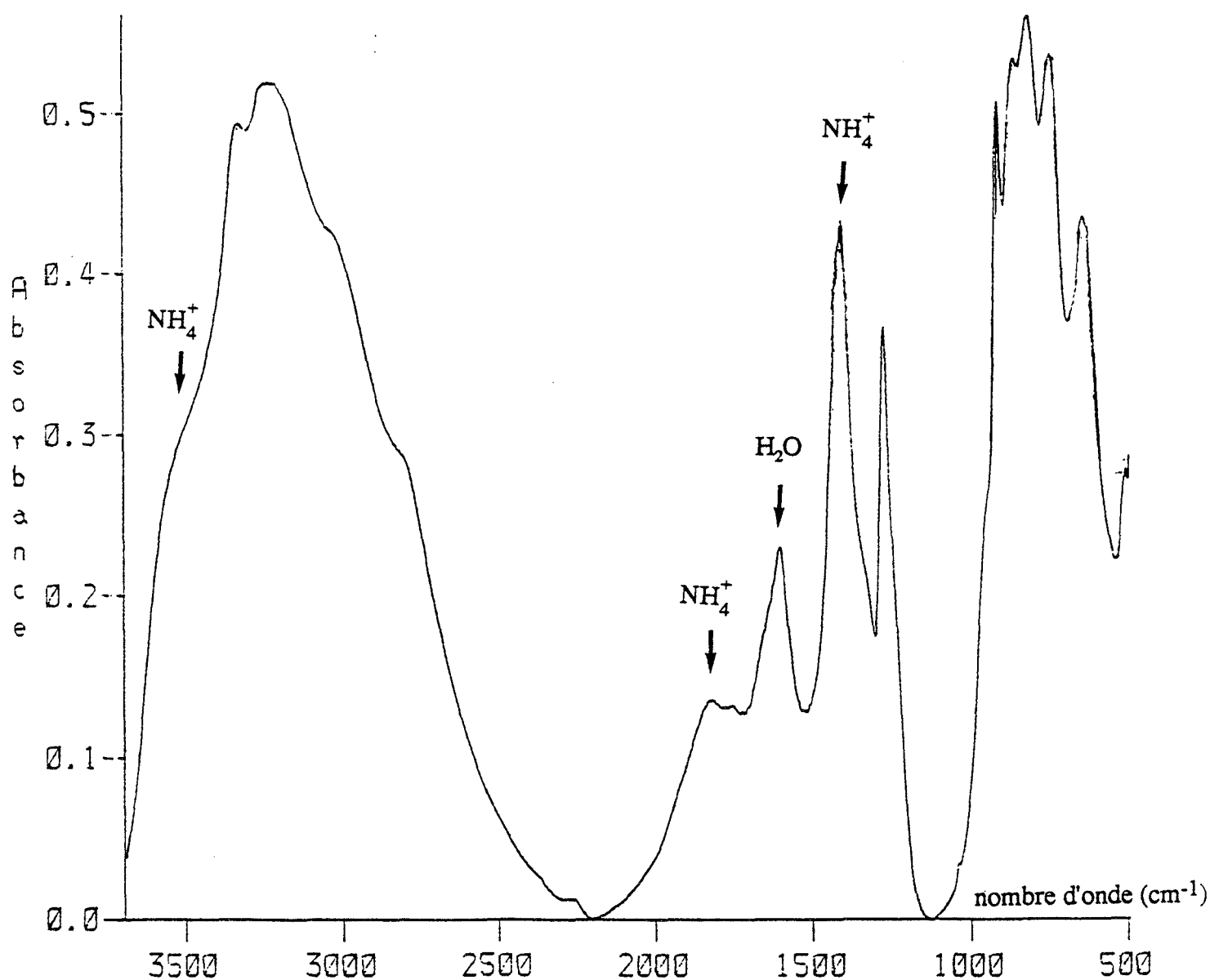
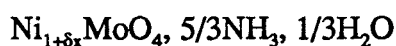


Figure 39 : spectre IR du précurseur non stoechiométrique.

1.2.3. Interprétation

Le précurseur perd 13,75 % de masse lorsqu'il est calciné à 500°C. Cette perte de masse a lieu entre 385°C et 470°C et correspond à une désorption d'eau et d'ammoniac dans un rapport $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ d'après l'aire des pics obtenus par thermodésorption.

En supposant que le rapport Ni/Mo est très faiblement supérieur à 1, nous pouvons déterminer la formule du précurseur non stoechiométrique obtenue par voie ammonium :



Les résultats obtenus par diffraction de rayons X haute température et infrarouge à transformée de Fourier ne mettent pas en évidence la présence de MoO_3 excédentaire que nous pourrions observer si le rapport atomique était de 0,8 comme le propose Astier [31].

Une calcination du précurseur jusqu'à 800°C ne permet pas d'observer d'autres phénomènes de décomposition (perte de masse, effet thermique) que ceux enregistrés en-dessous de 500°C.

L'échantillon calciné à 800°C et refroidi à température ambiante dans un creuset de platine sous balayage d'azote présente deux couleurs différentes suivant que la poudre se trouve :

- au fond du creuset lors de la calcination,
- à la surface et en contact avec le gaz de balayage (N_2).

Le diffractogramme de la poudre se trouvant au fond du creuset lors de la calcination présente les raies du molybdate de nickel phase α . Le produit qui se trouvait à la surface contient une faible quantité de phase β stabilisée à température ambiante ($I_\beta/I_\alpha = 1/12$ et $x_\beta = 0,04$).

Le produit calciné à 600°C dans la chambre chauffante du montage de diffraction de rayons X haute température ne se transforme pas en phase α lors du refroidissement contrôlé mais seulement après un temps d'une demi-heure à température ambiante. Les proportions de

phases α et β sont voisines de celles observées sur le diffractogramme du produit prélevé en surface lors de l'expérience décrite précédemment.

L'étude par A.T.D. du refroidissement ménagé ($5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) du précurseur précédemment calciné à 500°C ($20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) montre un pic exothermique à 170°C caractéristique de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

Le passage de la phase stable à haute température à celle qui est stable à température ambiante demande un temps de latence important pour avoir lieu. Ceci a été observé par Trambouze et Colleuille [33] sur CoMoO_4 pour lequel le phénomène est encore plus important.

La différence entre les résultats obtenus en A.T.D. et diffraction des rayons X haute température laisse penser que la disposition en lit de poudre facilite la stabilisation de la phase β à température ambiante et que les échanges avec l'atmosphère gazeuse jouent un rôle important, que nous allons tenter d'analyser.

1.2.4. Influence de l'atmosphère gazeuse

Une étude par A.T.D. de la calcination à 500°C du précurseur non stoechiométrique dans un creuset de platine met en évidence une différence de comportement importante suivant l'atmosphère gazeuse utilisée [34].

Si la décomposition a lieu sous balayage d'azote (figure 40.a.), un pic endothermique unique est enregistré aux alentours de 400°C alors qu'à la même température, un pic fortement exothermique est observé lorsque l'expérience est conduite sous balayage d'oxygène (figure 40.b.).

Comme nous l'avons vu dans l'étude de la décomposition du précurseur stoechiométrique obtenu par voie "ammonium", l'ammoniac dégagé peut réagir avec l'oxygène au contact du platine pour former du monoxyde d'azote.

En l'absence de catalyseur, la réaction d'oxydation de l'ammoniac ne peut avoir lieu. Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle le creuset de platine pourrait jouer le rôle de catalyseur, nous avons reconduit les mêmes expériences de décomposition, la poudre étant contenue dans des creusets de quartz.

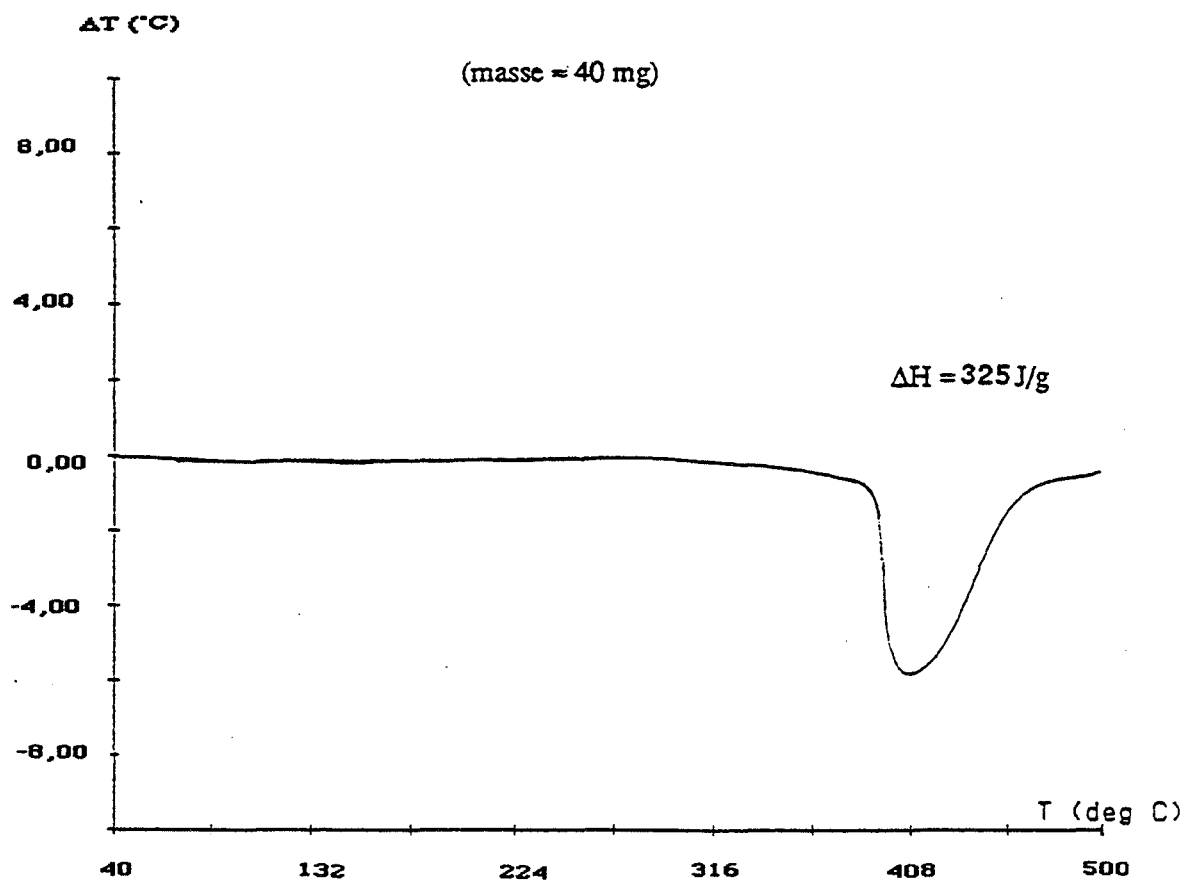


Figure 40.a. : décomposition du précurseur surstoechiométrique en nickel sous balayage d'azote étudié par A.T.D.

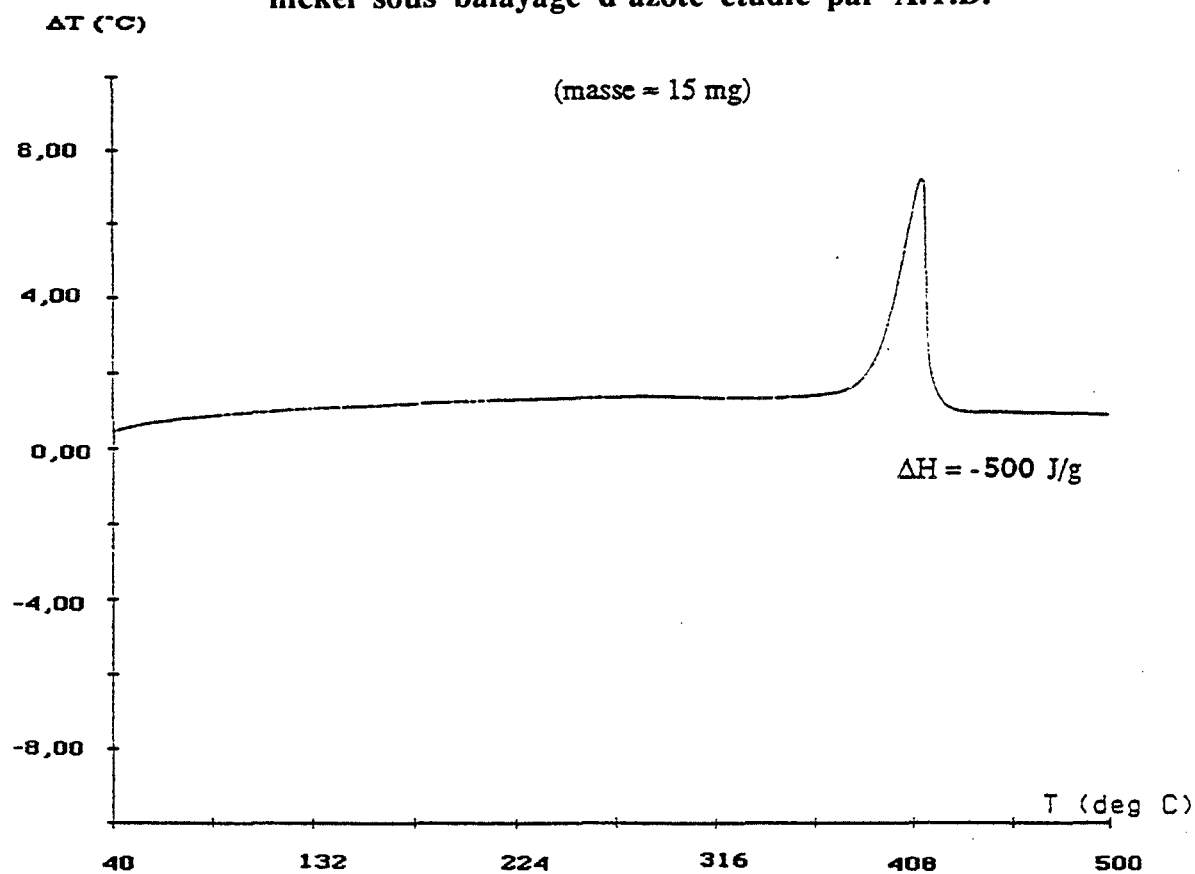


Figure 40.b. : décomposition du précurseur surstoechiométrique en nickel sous balayage d'oxygène étudié par A.T.D.

1.2.5. Influence de la nature du creuset

Lorsque la calcination a lieu sous balayage d'azote, les courbes obtenues ont la même allure quelle que soit la nature du creuset.

Si la décomposition du précurseur se fait sous balayage d'oxygène, la nature du creuset est déterminante. En effet, quand le creuset est en quartz, la décomposition provoque un effet endothermique que l'expérience soit conduite sous azote (figure 41.a) ou sous oxygène (figure 41.b.). Nous rappelons qu'un fort pic exothermique est observé lorsque le creuset est en platine et qu'un balayage d'oxygène est imposé.

Dans ce cas, l'ammoniac dégagé est oxydé en NO au contact du platine. Cette réaction étant fortement exothermique, la décomposition sous balayage d'oxygène présente un pic exothermique. Ce pic est alors la somme des effets endothermiques dus aux désorptions d'eau et d'ammoniac et des effets exothermiques dus à la cristallisation du $\text{NiMoO}_4\beta$ (effet faible) et à l'oxydation du NH_3 en NO (effet suffisamment intense pour rendre le phénomène exothermique).

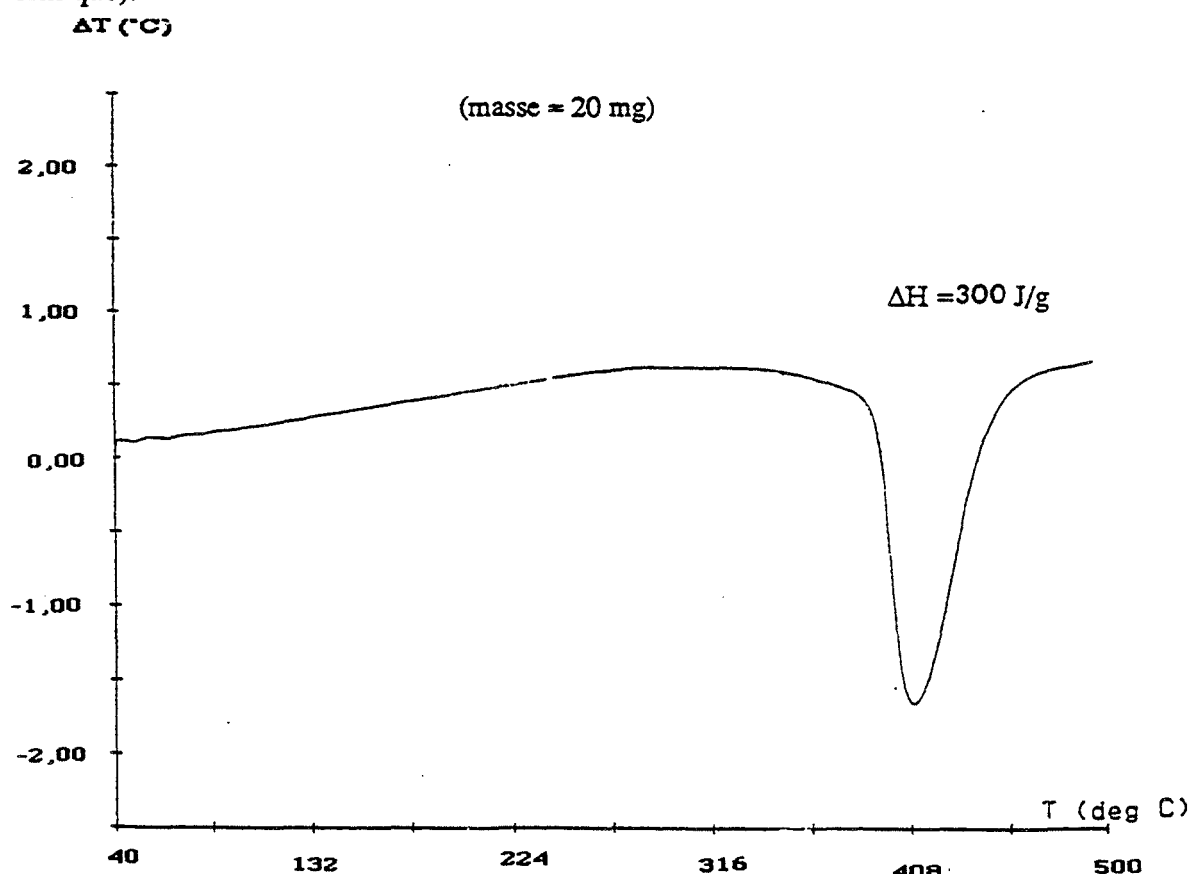


Figure 41.a. : thermogramme de la décomposition du précurseur non stoechiométrique dans un creuset de quartz sous balayage d'azote.

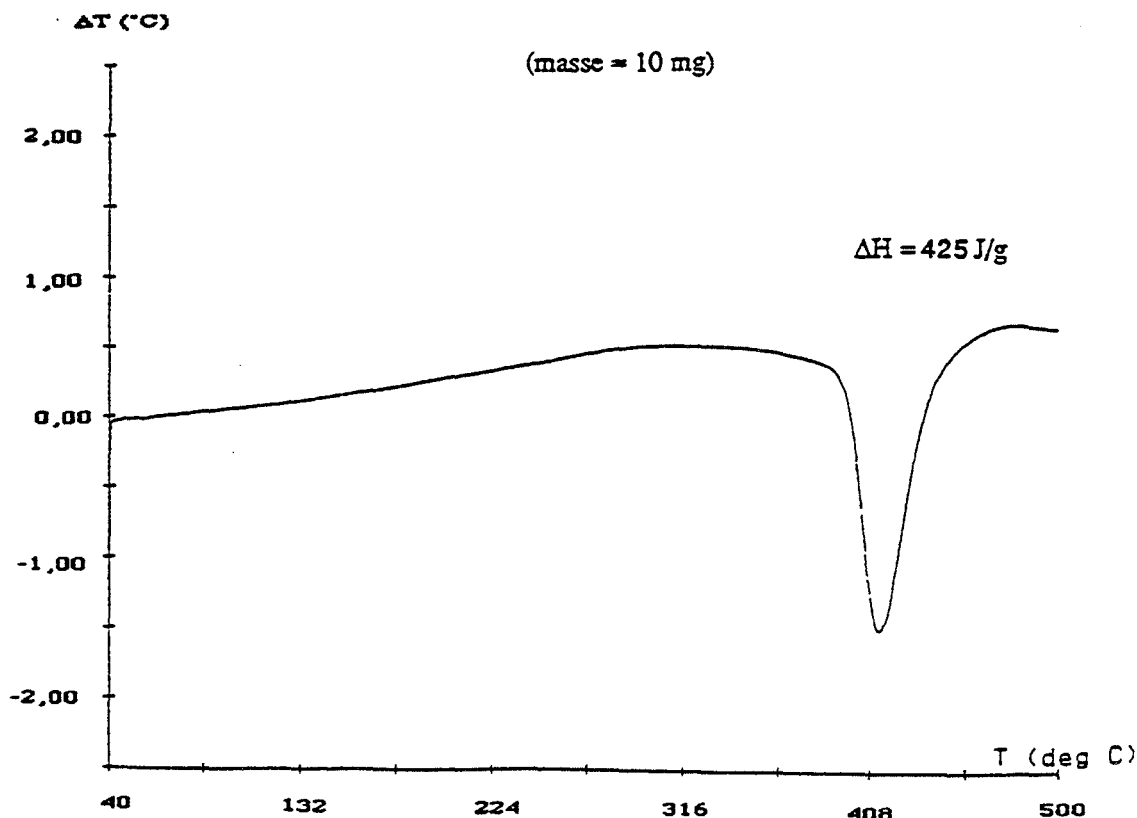


Figure 41.b. : thermogramme de la décomposition du précurseur non stoechiométrique dans un creuset de quartz sous balayage d'oxygène.

2. Caractérisation du molybdate de nickel surstoechiométrique en nickel "ex ammonium"

Pour la plupart des expériences décrites ci-après, le molybdate de nickel est obtenu après avoir placé le précurseur dans le four de calcination pendant 15 h à 550°C. Le produit est caractérisé après retour à température ambiante.

2.1. Analyse élémentaire

Le nombre d'atome de molybdène est estimé à 0,95 au lieu de 1, celui de nickel à 1,04 et celui d'oxygène à 3,8 au lieu de 4. Le rapport atomique Ni/Mo est égal à 1,09. Nous observons comme prévu par les conditions de préparation, une surstoechiométrie en nickel.

2.2. Identification par diffraction des rayons X

Le diffractogramme obtenu (figure 42) met en évidence un mélange des raies caractéristiques du molybdate de nickel phase α et phase β ($I_\beta/I_\alpha = 0,28$ et $x_\beta = 0,13$).

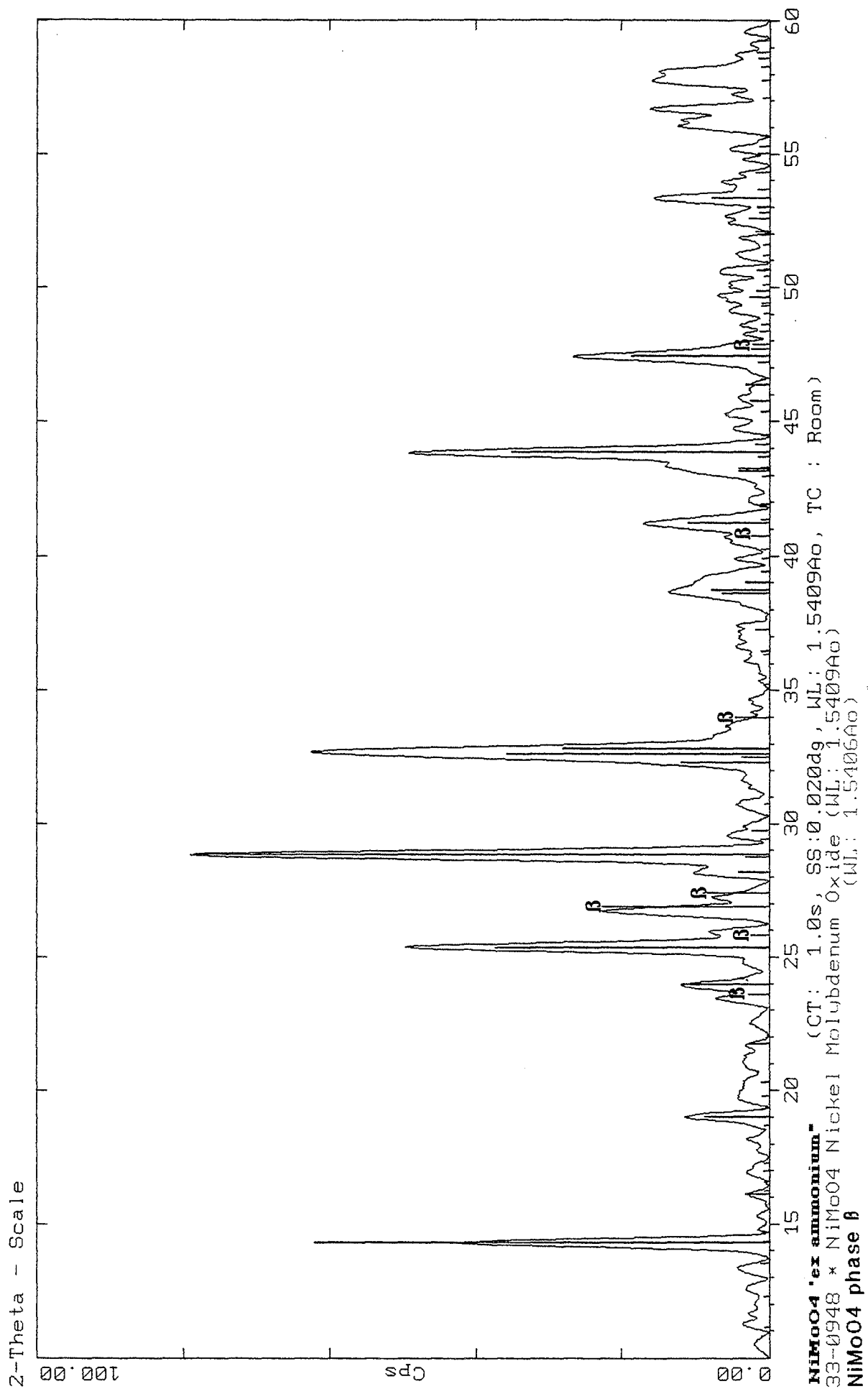


Figure 42 : diffractogramme du molybdate de nickel surstoechiométrique en nickel "ex ammonium".

Nous avons déjà évoqué la stabilisation de la phase β à température ambiante lorsque le produit est enrichi en nickel [12,35]. Cette hypothèse semble confirmée par les résultats de diffraction des rayons X obtenus pour le produit actuellement étudié.

2.3. Taille de grain

Le produit se présente sous forme d'agglomérats de cylindres plats de hauteur 1 μm et de diamètre 3 μm (figure 43).

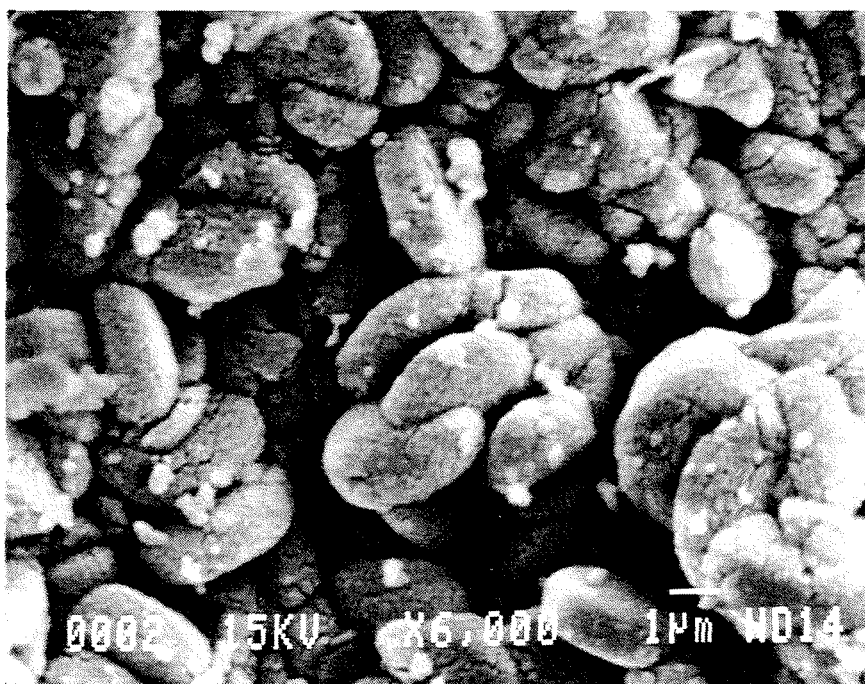


Figure 43 : photographie au microscope électronique du NiMoO_4 surstoechiométrique en nickel "ex ammonium".

2.4. Surface spécifique

Une surface spécifique de 26 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ est mesurée pour le produit provenant de la calcination du précurseur pendant 15 h sous air.

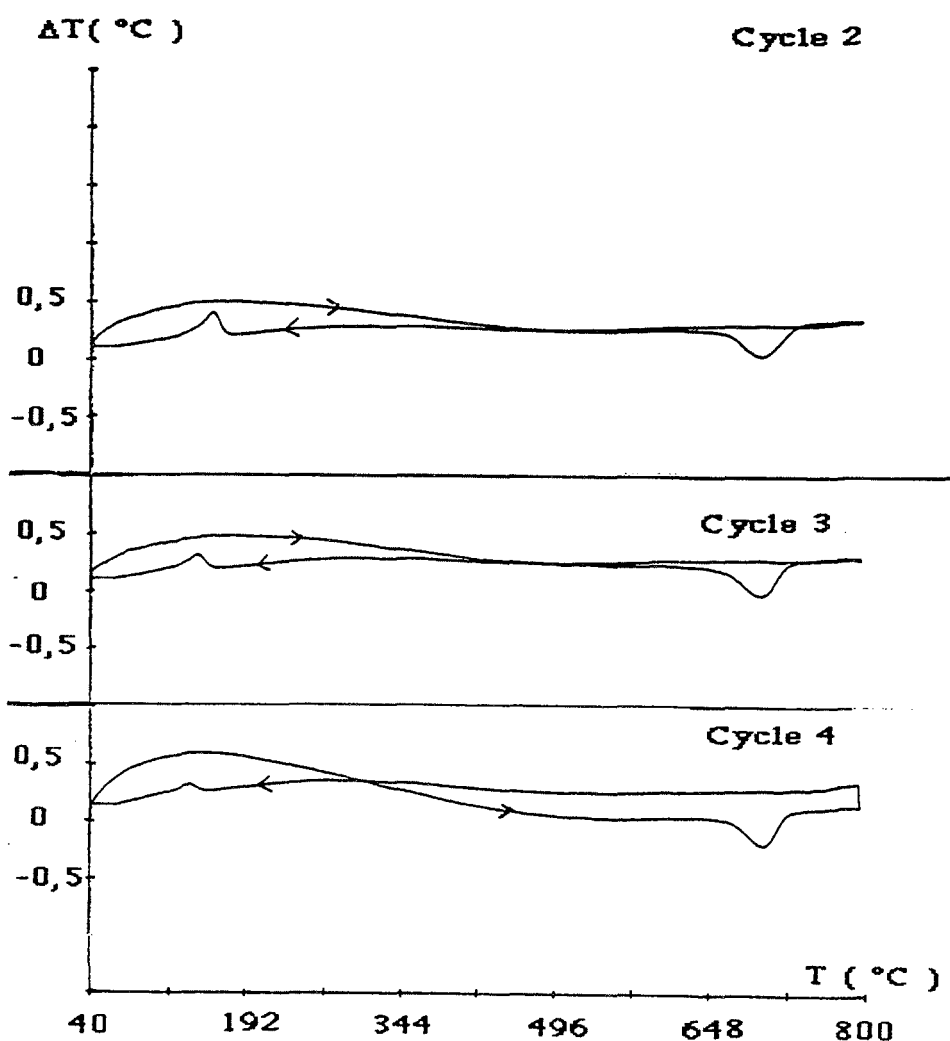
Cette valeur de surface spécifique est du même ordre que celle mesurée pour le molybdate de nickel stoechiométrique "ex ammonium".

2.5. Masse volumique

La valeur obtenue par pycnométrie sous hélium est égale à $4,8728 \text{ g.cm}^{-3} \pm 0,01$. Nous calculons la masse volumique en prenant les résultats de l'analyse élémentaire et en considérant que le produit est cristallisé uniquement en phase α (système monoclinique, $a = 9,509 \text{ \AA}$, $b = 8,759 \text{ \AA}$, $c = 7,66 \text{ \AA}$, $\beta = 113^\circ$), nous obtenons une valeur de $4,8194 \text{ g.cm}^{-3}$. Nous observons une assez bonne corrélation entre la valeur expérimentale et la valeur calculée.

2.6. Analyse thermique

L'étude par A.T.D. de la calcination à 800°C et du refroidissement contrôlé du molybdate de nickel surstoéchiométrique en nickel met en évidence les transitions de phase polymorphique et les températures auxquelles elles ont lieu (figure 44).



Figures 44 : cycles de montée et descente en température sous balayage d'azote.

La transition $\alpha \rightarrow \beta$ a lieu à la même température (700°C) pour les 3 cycles consécutifs de montée en température. La température de la transition inverse diminue à chaque cycle supplémentaire (tableau 11). Nous assistons à la stabilisation progressive de la phase haute température à température ambiante.

	$\Delta_R H$ transition $\alpha \rightarrow \beta$ (J.g ⁻¹)	$\Delta_R H$ transition $\beta \rightarrow \alpha$ (J.g ⁻¹)	Température de transition $\beta \rightarrow \alpha$ (°C)
1er cycle	/	-8	170°C
2ème cycle	31	-7	156°C
3ème cycle	31,5	-3,5	143°C
4ème cycle	28	-1,5	136°C

Tableau 11 : températures et enthalpies des transitions polymorphiques.

La transition $\alpha \rightarrow \beta$ qui a lieu à 700°C absorbe une quantité de chaleur égale à chaque calcination.

Par contre, la variation d'enthalpie $\Delta_R H$ de la transition $\beta \rightarrow \alpha$ et la température à laquelle a lieu cette transition diminue avec le nombre de cycle de montée en température. La transition $\beta \rightarrow \alpha$ devient de plus en plus facile à effectuer puisqu'elle a lieu à température de plus en plus basse et la quantité qui se transforme en phase α est de plus en plus faible puisque le $\Delta_R H$ diminue à chaque cycle. Nous pouvons conclure à la stabilisation de la phase β à l'ambiante. Cette hypothèse est vérifiée par une analyse de diffraction de rayons X des produits après la première, la seconde et la quatrième calcination. La proportion de phase β stabilisée à température ambiante augmente à chaque cycle (fin 1er cycle $x_\beta = 0,013$, fin de 2ème cycle $x_\beta = 0,068$, fin de 4ème cycle $x_\beta = 0,18$).

Nous attribuons cette stabilisation de la phase β à un enrichissement progressif du produit en nickel. Celui-ci serait dû à un départ de MoO₃ aux alentours de 780°C qui appauvrirait en molybdène le molybdate de nickel.

Nous avons déjà observé une stabilisation de la phase haute température β à température ambiante avec des molybdates de nickel surstoechiométriques en nickel [12].

En effet, la quantité de phase β observée à température ambiante à la fin de chaque cycle de calcination du produit surstoechiométrique en nickel est toujours supérieure à celle mesurée dans le cas du produit stoechiométrique.

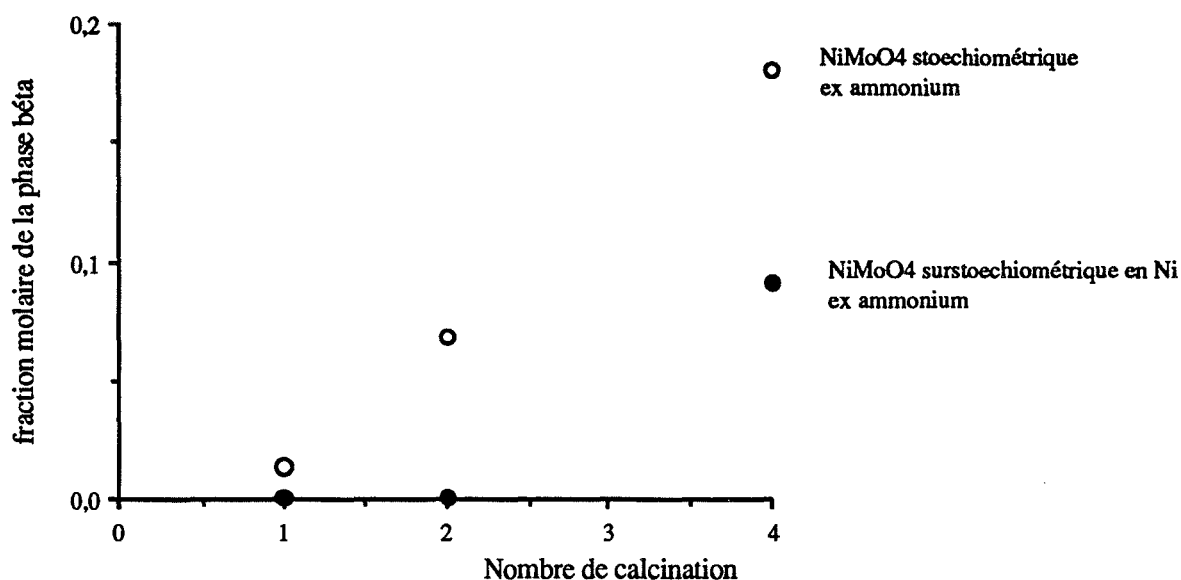


Figure 45 : fraction molaire de la phase β en fonction du nombre de calcination.

2.7. Thermoluminescence

L'étude du molybdate de nickel surstoechiométrique en nickel est effectuée dans les conditions décrites pour la caractérisation du produit stoechiométrique. Comme dans ce cas, aucun signal de thermoluminescence n'est enregistré.

2.8. Résultats de conductivité électrique

Le molybdate de nickel surstoechiométrique en nickel "ex ammonium" présente une conductivité de type p.

L'étude de la variation de conductance en fonction de la pression d'oxygène sera développée ultérieurement.

2.9. Résultats catalytiques

Les essais catalytiques sont conduits dans les conditions décrites pour l'étude cinétique, à 500°C, avec 0,5 g de molybdate de nickel surstoechiométrique en nickel provenant de la calcination du précurseur pendant 2 h à 550°C sous air ($S_g = 37 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

	Conversion %	Sélectivité %			
	C_3H_8	C_3H_6	CO	CO_2	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$
NiMoO ₄ "ex ammonium" stoechiométrique phase α ($50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)	14,7	50,6	25,1	22,3	1,7
NiMoO ₄ "ex ammonium" surstoechiométrique phase α + faible quantité β ($37 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)	7	53	16	25	3,7

Tableau 12 : comparaison des résultats catalytiques obtenus pour les produits "ex ammonium".

Le molybdate de nickel surstoechiométrique en nickel est moins convertif et plus sélectif. La faible conversion enregistrée peut être due d'une part à la surface spécifique relativement faible par rapport à celle du produit stoechiométrique et d'autre part à des performances moindre du catalyseur (tableau 12).

Il faut aussi préciser que le catalyseur surstoechiométrique en nickel n'est pas stable et que les résultats varient au cours du temps : le catalyseur devient moins actif peut-être à cause de modifications de l'état de surface.

Nous remarquons que le produit riche en nickel dégrade fortement le propane en dioxyde de carbone.

En conclusion, nous notons que le produit surstoechiométrique en nickel est un moins bon catalyseur que le produit stoechiométrique, à cause de sa plus faible surface spécifique, des changements des propriétés de surface au cours de la réaction et à la haute sélectivité en CO_2 .

Nous allons comparer la valeur de la constante cinétique obtenue pour le produit surstoechiométrique en nickel à celle du produit stoechiométrique "ex ammonium" (tableau 13).

Nous avons vu que nous pouvions calculer la constante cinétique de la réaction sachant que :

$$k_1 \text{ ou } k_2 K_1 K_4 = \frac{-\ln\left(1 - a \frac{RT}{q}\right)}{\beta L}$$

avec : $a = \mathcal{R}_L / P_{\text{C}_3\text{H}_8}(0),$

\mathcal{R}_L étant la vitesse globale de formation du propène en mol.s^{-1} .

$$\beta = \frac{S_g \rho_s \tau_1 (1 - \phi) A_0 RT}{q}$$

$$P_{\text{C}_3\text{H}_8}(0) = 15.10^3 \text{ Pa}$$

$$\rho_s \approx 5.10^6 \text{ g.m}^{-3}$$

$$\tau_1 = 0,031 \text{ avec une masse de catalyseur} = 0,5 \text{ g}$$

$$(1 - \phi) = 0,7$$

$$A_0 = 7,85.10^{-5} \text{ m}^2$$

$$R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$T = 500^\circ\text{C} = 773 \text{ K}$$

$$q = 4,16.10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$$

S_g : surface spécifique variable suivant le produit ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

	\mathcal{R}_L (mol.s ⁻¹)	S_g (m ² .g ⁻¹)	k_1 ou k_2 K_1 K_4 (mol.Pa ⁻¹ .s ⁻¹ .m ⁻²)
NiMoO ₄ stoechiométrique "ex ammonium"	2,07.10 ⁻⁶	50	3,64.10 ⁻¹²
NiMoO ₄ surstoechiométrique	1,035.10 ⁻⁶	37	2,3.10 ⁻¹²

Tableau 13 : comparaison des constantes cinétiques.

Le molybdate de nickel stoechiométrique est 2 fois plus performant que le produit surstoechiométrique en nickel. Ce résultat confirme les mauvaises performances catalytiques des produits riches en nickel [36].

II. Etude de catalyseurs non stoechiométriques préparés par enrichissement en nickel ou en molybdène d'un catalyseur stoechiométrique obtenu par la voie "ammonium"

1. Caractérisation des produits non stoechiométriques

1.1. Préparation des produits

Le molybdate de nickel servant de produit de référence dans les expériences citées ci-après est le molybdate de nickel stoechiométrique obtenu par calcination pendant 15 h à 550°C du précurseur stoechiométrique obtenu par voie "ammonium".

La composition intrinsèque de ce produit est modifiée par addition de molybdène ou de nickel. Cet ajout est réalisé par imprégnation chimique de nickel ou de molybdène par une solution aqueuse d'oxalate de molybdène ou d'acétate de nickel dont la concentration correspond au taux de cations à ajouter. Une autre méthode pour obtenir des rapports atomiques Ni/Mo variables consisterait à faire varier le pH de précipitation des précurseurs [37]. Cette méthode ne permet pas de fixer "a priori" le rapport atomique obtenu. C'est pourquoi nous avons choisi d'enrichir par imprégnation un produit déjà cristallisé et dont les propriétés ont déjà été caractérisées.

L'oxalate de molybdène utilisé est préparé par précipitation d'une solution ammoniacale de molybdène et de l'acide oxalique. Il s'agit du précurseur "Mo-oxalate" étudié au Chapitre A., paragraphe IV.

L'acétate de nickel est le produit commercial (Prolabo) pour analyses (exempt de cobalt, grande pureté).

Après imprégnation par les solutions contenant une concentration en cations variable de façon à enrichir le produit de 1 à 10 % en mole de molybdène et de 1 à 30 en nickel, les produits ainsi enrichis sont calcinés à 550°C pendant 4 h de façon à assurer la décomposition de l'oxalate de molybdène ou de l'acétate de nickel et la diffusion des cations au sein du réseau cristallin du produit de départ.

1.2. Analyse élémentaire

Les résultats du dosage par spectroscopie d'émission atomique à plasma des produits enrichis en nickel et en molybdène sont rassemblés dans le tableau 14 :

Nom du produit préparé	Nombre d'atome de nickel expérimental/nombre d'atome de nickel = 1		Nombre d'atome de molybdène expérimental/nombre d'atome de molybdène = 1		Rapport atomique Ni/Mo expérimental	Rapport atomique Ni/Mo de préparation
NiMoO ₄ + 10 % Mo		0,93		1,09	0,85	0,9
NiMoO ₄ + 7 % Mo		0,96		1,04	0,92	0,93
NiMoO ₄ + 5 % Mo		0,98		1	0,98	0,95
NiMoO ₄ + 3 % Mo		0,95		0,995	0,95	0,97
NiMoO ₄ + 2 % Mo		0,94		1	0,94	0,98
NiMoO ₄ + 1 % Mo		0,97		0,99	0,98	0,99
NiMoO ₄		0,95		0,97	0,98	1
NiMoO ₄ + 1 % Ni	1			1,03	0,97	1,01
NiMoO ₄ + 2 % Ni	1,07			1	1,07	1,02
NiMoO ₄ + 5 % Ni	1			1	1	1,05
NiMoO ₄ + 7 % Ni	1,08			1,03	1,05	1,07
NiMoO ₄ + 10 % Ni	1,09			0,99	1,1	1,1
NiMoO ₄ + 30 % Ni	1,32			1	1,32	1,3

Tableau 14 : analyses élémentaires.

Nous considérons que les produits enrichis en molybdène présentent un nombre constant d'atomes de nickel aux erreurs de mesure près. De même, les produits enrichis en nickel présentent un nombre constant d'atomes de molybdène aux erreurs de mesure près.

Dans certains cas, les rapports atomiques Ni/Mo de préparation et expérimentaux sont très différents.

1.3. Identification par diffraction des rayons X

Les données de diffraction de rayons X (radiation Cu K_α) permettent de préciser que tous les produits enrichis en nickel et en molybdène sont conformes au diffractogramme du molybdate de nickel phase basse température (α) sauf le produit enrichi à 10 % en molybdène qui est un mélange de molybdate de nickel et de MoO_3 . Dans ce dernier cas, la quantité de MoO_3 a été estimée à 5 % en mole par une méthode d'étalonnage.

Le molybdène ajouté en petite quantité s'est intégré dans l'édifice cristallin du molybdate de nickel en créant des défauts non décelés par une analyse en diffraction de rayons X. Le diffractogramme des produits faiblement enrichis en molybdène est caractéristique de NiMoO_4 phase α .

Le diffractogramme du produit enrichi à 10 % en molybdène montre les raies du molybdate de nickel et de l'oxyde de molybdène. Le molybdène ne s'est pas totalement intégré au cristal du NiMoO_4 .

Par contre, aucune trace de NiO n'est observée par rayons X sur les produits enrichis en nickel même si l'ajout est important (30 %). Le nickel est complètement intégré dans le cristal du molybdate de nickel, ou reste sous une forme amorphe.

Une étude par microscopie électronique à balayage montre que les produits enrichis en nickel conservent la texture du molybdate de nickel "ex ammonium", quel que soit le taux d'enrichissement (figures 54 à 58). La même observation peut être faite pour les produits faiblement enrichis en molybdène (figures 49 et 50).

Par contre, les produits enrichis en molybdène à 7 ou 10 % présentent deux types de particules (voir figures 51 à 53) :

- des particules de molybdate de nickel
- des particules allongées de MoO_3 recouvertes de NiMoO_4 .

Ce phénomène est plus marqué pour le produit enrichi à 10 % que pour celui enrichi à 7 % qui ne présente que très rarement des plaquettes de MoO_3 . Certains auteurs [37] parlent de "décoration" de l'oxyde de molybdène par le molybdate de nickel.

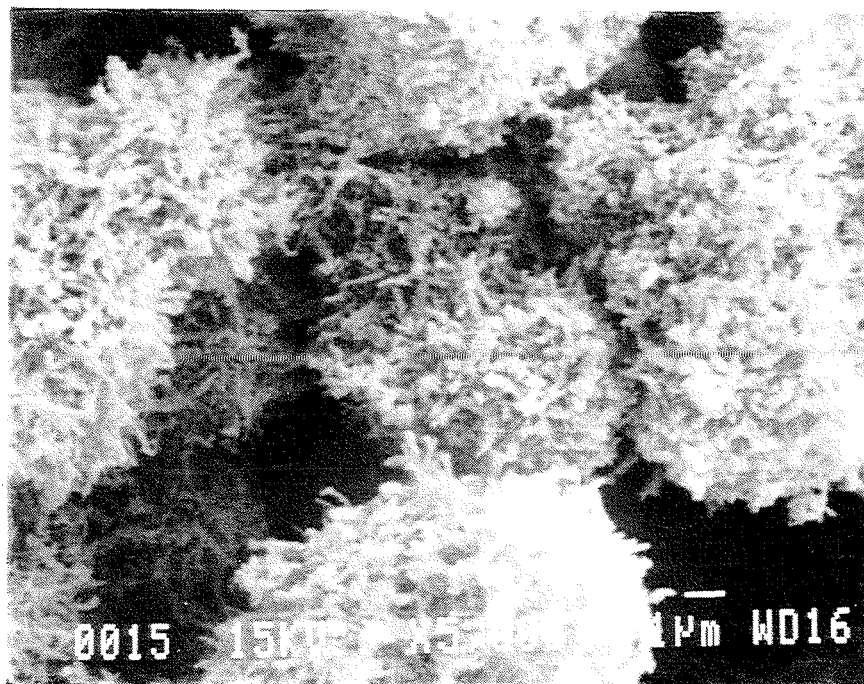


Figure 46 : photographie microscope électronique à balayage du molybdène de nickel "ex ammonium".

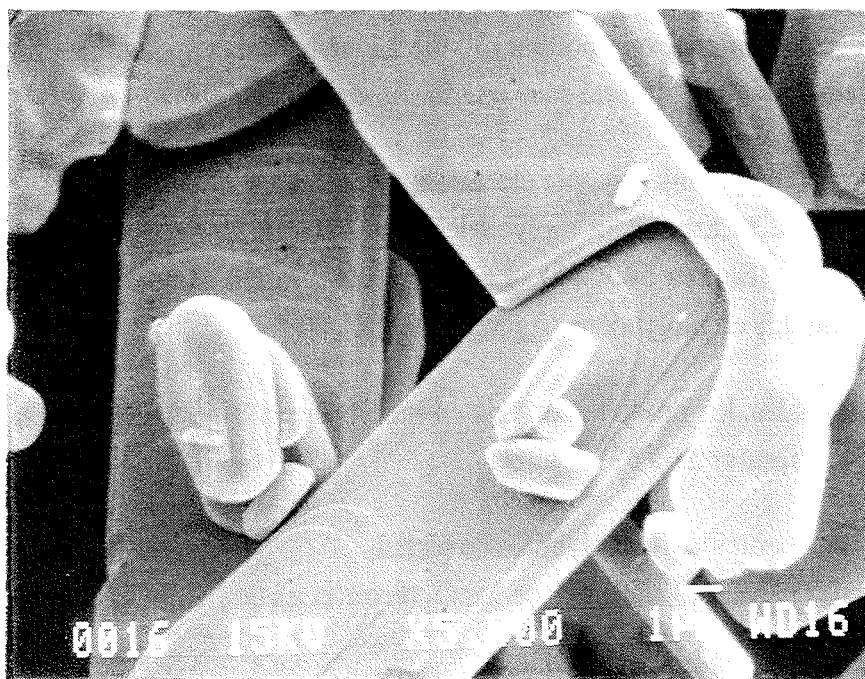


Figure 47 : photographie microscope électronique à balayage de l'oxyde de molybdène.

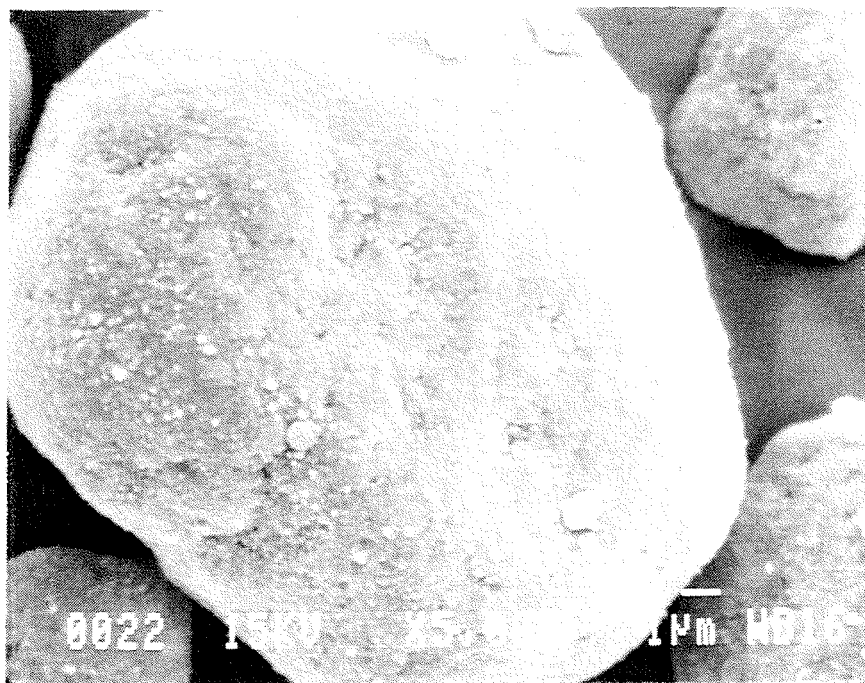


Figure 48 : photographie microscope électronique à balayage de l'oxyde de nickel.

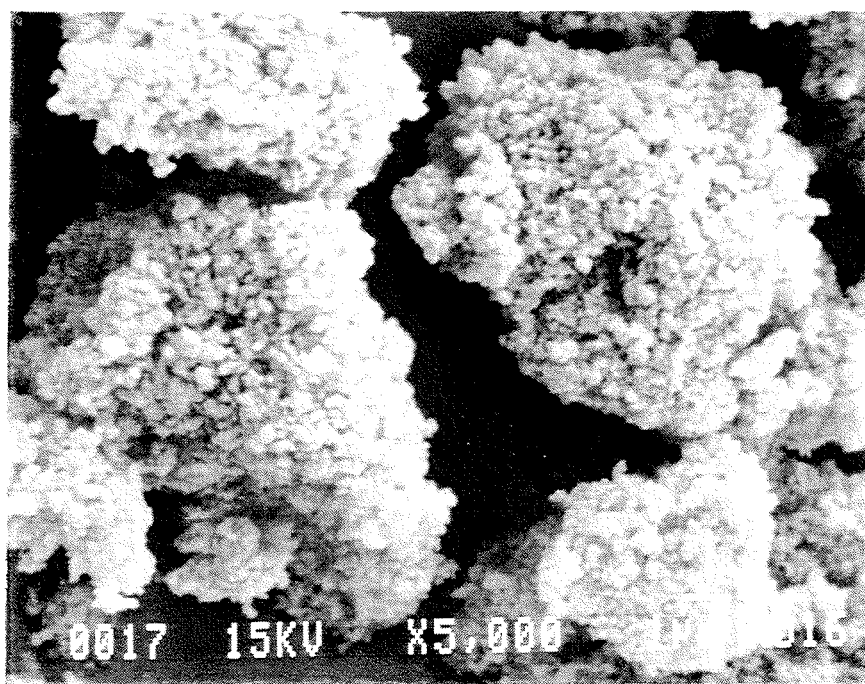


Figure 49 : photographie microscope électronique à balayage du molybdène de nickel "ex ammonium" enrichi à 1 % en molybdène.

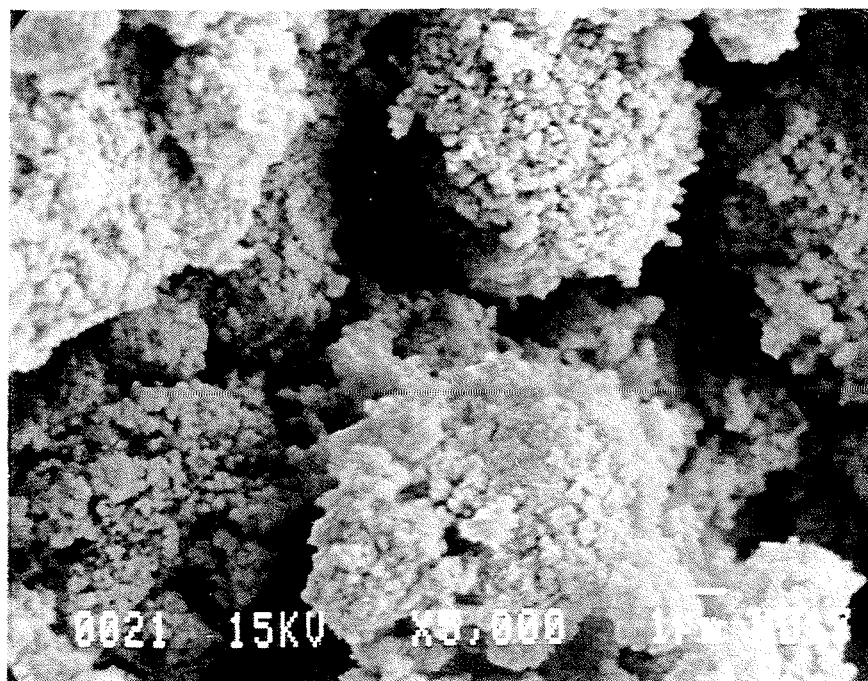


Figure 50 : photographie microscope électronique à balayage du molybdène de nickel "ex ammonium" enrichi à 5 % en molybdène.

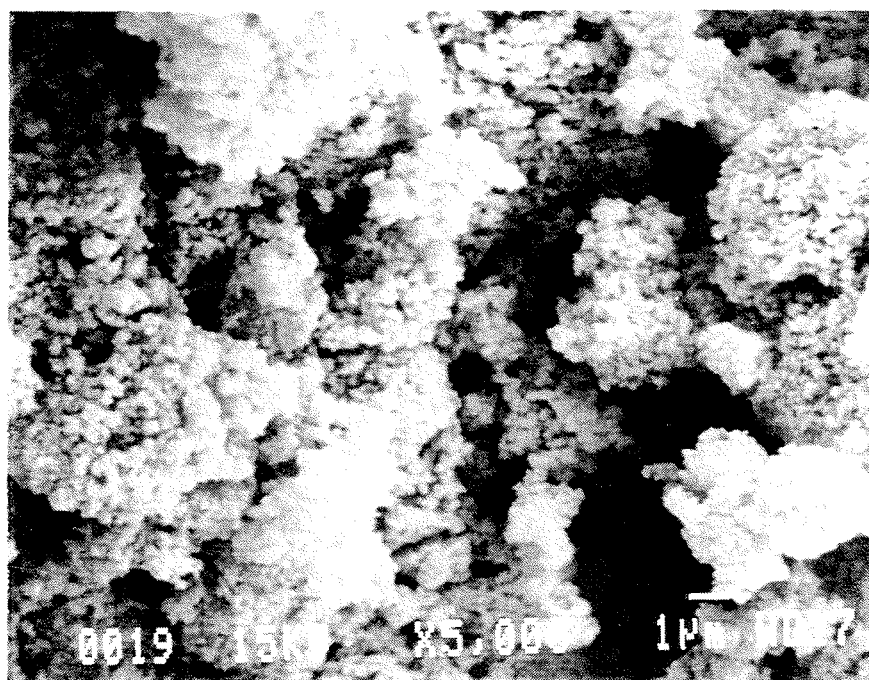


Figure 51 : photographie microscope électronique à balayage du molybdène de nickel "ex ammonium" enrichi à 7 % en molybdène.

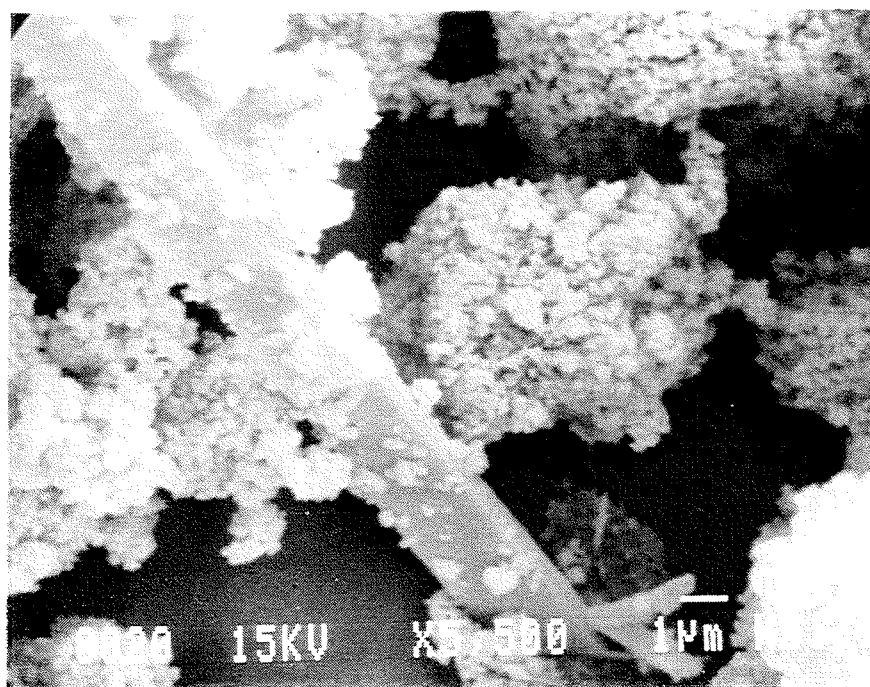


Figure 52 : photographie microscope électronique à balayage du molybdène de nickel "ex ammonium" enrichi à 7 % en molybdène.

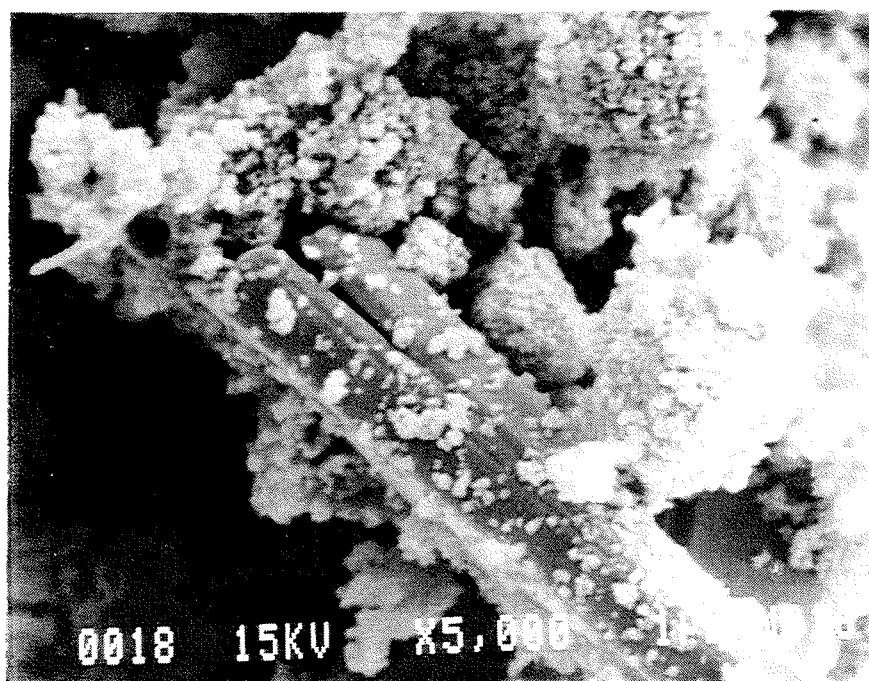


Figure 53 : photographie microscope électronique à balayage du molybdène de nickel "ex ammonium" enrichi à 10 % en molybdène.

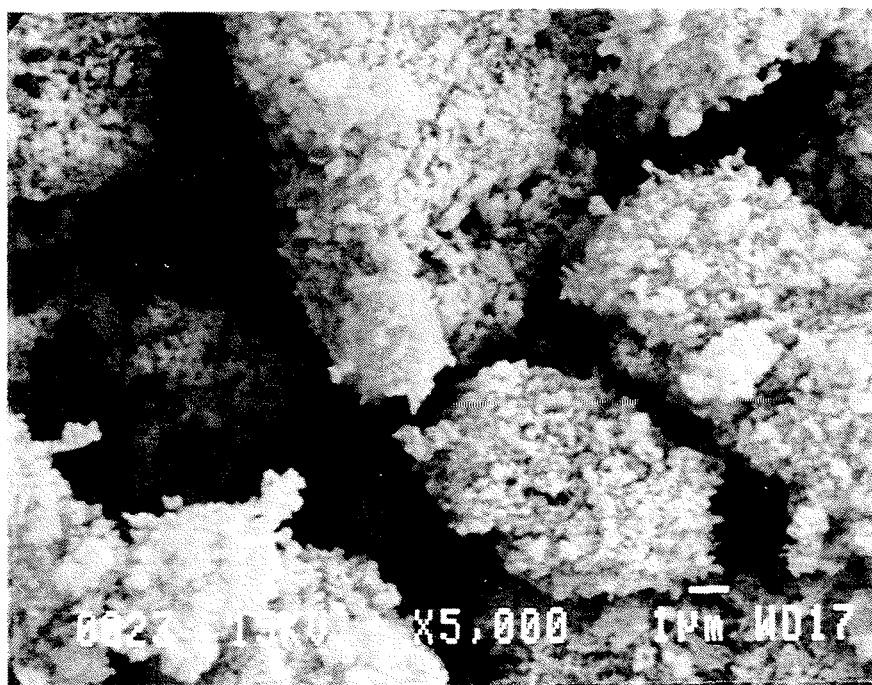


Figure 54 : photographie microscope électronique à balayage du molybdène de nickel "ex ammonium" enrichi à 1 % en nickel.

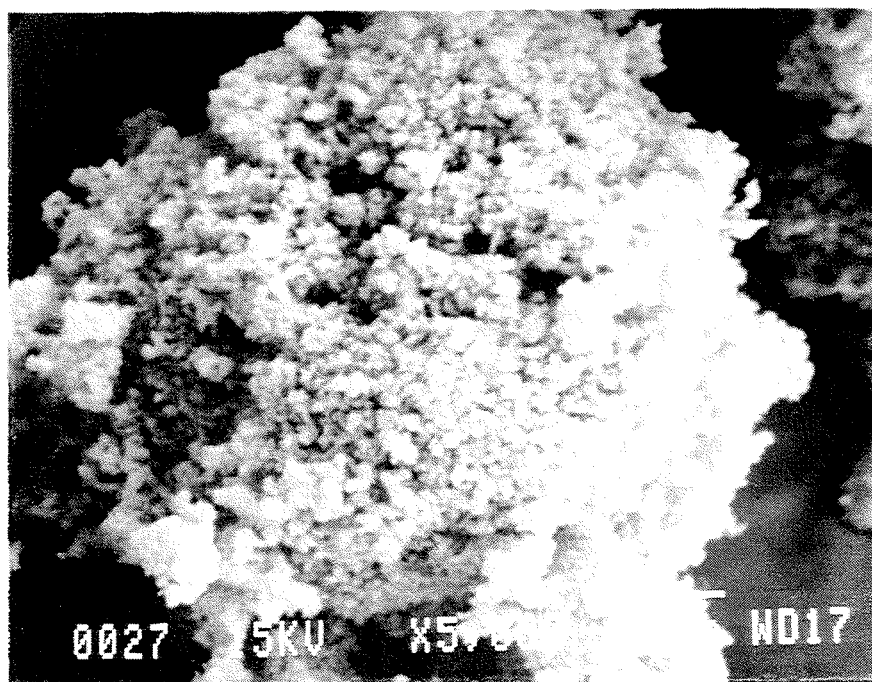


Figure 55 : photographie microscope électronique à balayage du molybdène de nickel "ex ammonium" enrichi à 5 % en nickel.

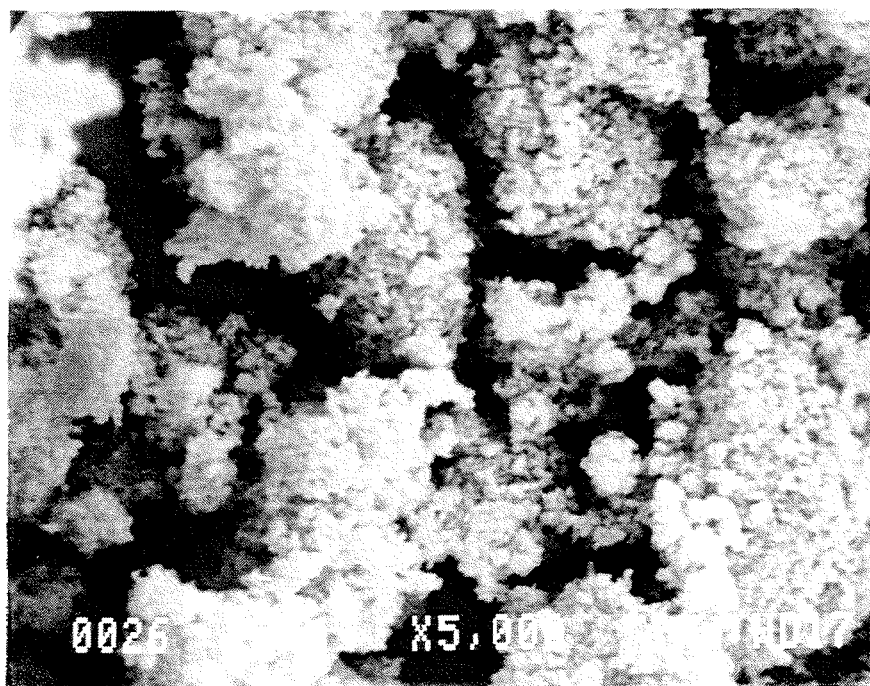


Figure 56 : photographie microscope électronique à balayage du molybdène de nickel "ex ammonium" enrichi à 7 % en nickel.

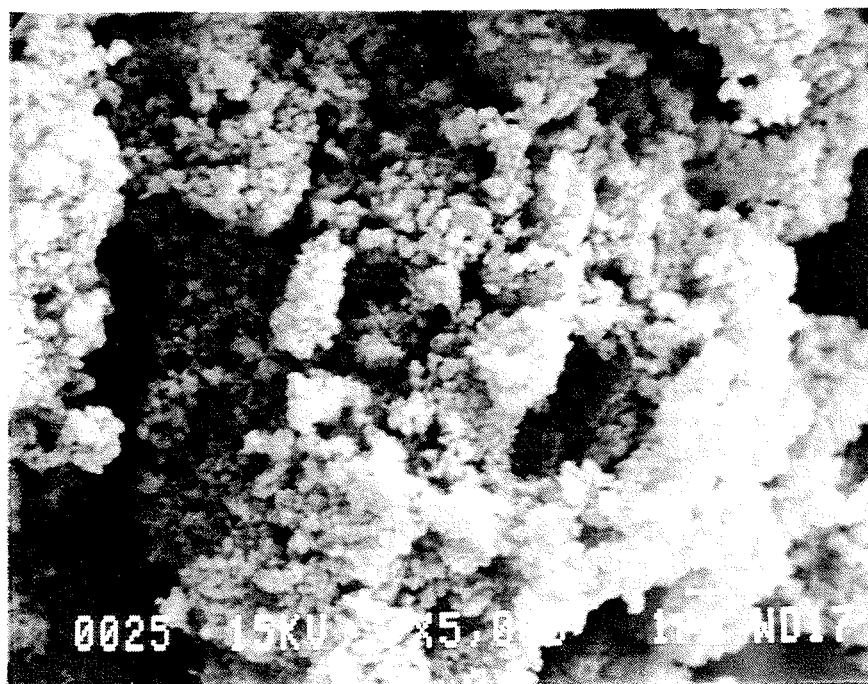


Figure 57 : photographie microscope électronique à balayage du molybdène de nickel "ex ammonium" enrichi à 10 % en nickel.

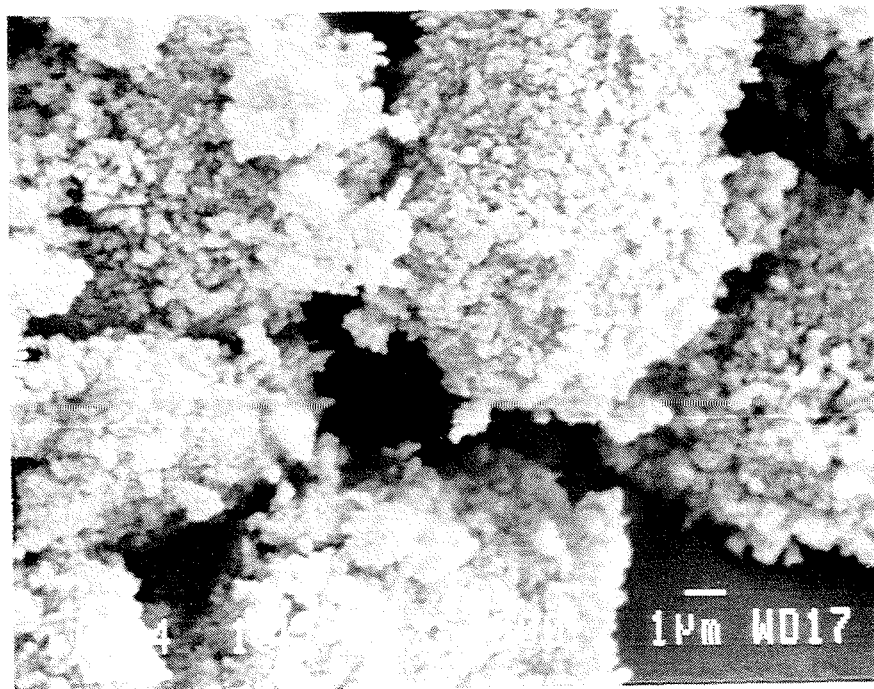


Figure 58 : photographie microscope électronique à balayage du molybdène de nickel "ex ammonium" enrichi à 30 % en nickel.

1.4. Surfaces spécifiques

Nous notons que les surfaces spécifiques de la phase α des différents produits enrichis en nickel ou en molybdène varient assez peu. Nous remarquons tout de même une légère tendance à l'augmentation de surface spécifique quand la teneur en nickel devient forte. Les produits les plus riches en molybdène semblent avoir des surfaces plus faibles (tableau 15). Ceci a été observé également par Ozkan et al [37] pour des produits de rapport atomique Ni/Mo inférieur à 1.

La surface spécifique des produits obtenus après une calcination pendant 1 h à 675°C de la phase α et retour à température ambiante (phase α') permet d'estimer la surface spécifique de la phase β . En effet, la phase β est obtenue après chauffage pendant 1 h à 675°C, mais n'est observable qu'à haute température. Des mesures de surfaces spécifiques ne peuvent donc pas être effectuées directement sur la phase β et la valeur obtenue pour la phase α' , phase cristallisée

à température ambiante après refroidissement de la phase β , est retenue comme valeur représentative de la surface spécifique de la phase β .

La calcination d'une heure à 675°C fait diminuer la surface spécifique des produits enrichis en molybdène mais permet une augmentation de celle des produits enrichis en nickel (figure 59).

Nom du produit préparé	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) phase α	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) phase α obtenue après 1 h de calcination à 675°C
$\text{NiMoO}_4 + 10 \% \text{ Mo}$	21,3	12,2
$\text{NiMoO}_4 + 7 \% \text{ Mo}$	22,3	13,2
$\text{NiMoO}_4 + 5 \% \text{ Mo}$	23,7	16,3
$\text{NiMoO}_4 + 3 \% \text{ Mo}$	24,0	14
$\text{NiMoO}_4 + 2 \% \text{ Mo}$	24,0	14,2
$\text{NiMoO}_4 + 1 \% \text{ Mo}$	23,90	21,1
NiMoO_4	25,3	20,8
$\text{NiMoO}_4 + 1 \% \text{ Ni}$	22,6	25,8
$\text{NiMoO}_4 + 2 \% \text{ Ni}$	27,0	23,1
$\text{NiMoO}_4 + 5 \% \text{ Ni}$	22,9	25,2
$\text{NiMoO}_4 + 7 \% \text{ Ni}$	26,3	28,3
$\text{NiMoO}_4 + 10 \% \text{ Ni}$	25,8	29

Tableau 15 : surfaces spécifiques des phases α et α' .

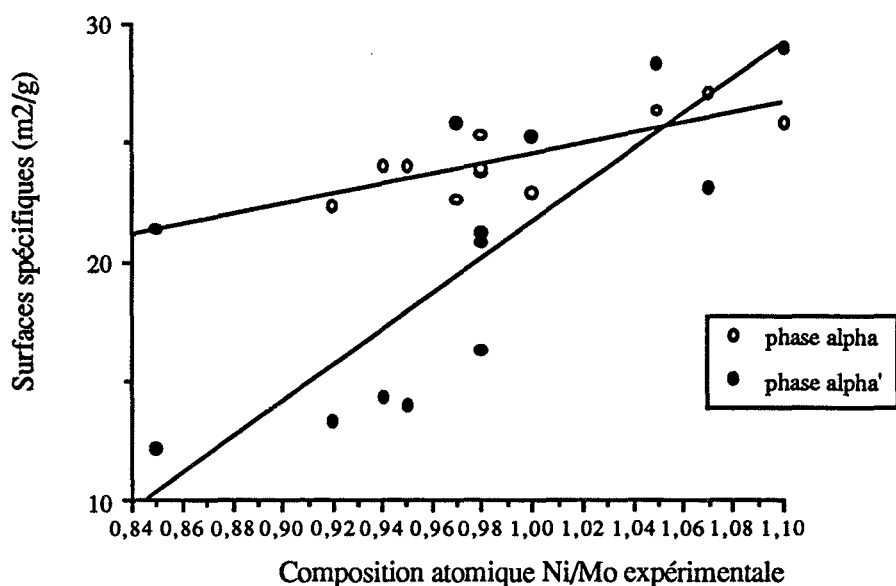


Figure 59 : surfaces spécifiques des produits phase α et phase α' .

1.5. Evolution thermique des produits

Des études préliminaires ont montré les variations de comportement thermique en fonction du rapport atomique Ni/Mo [38] et la stabilisation de la phase β [12] grâce à un excès de nickel en solution solide dans le molybdate de nickel.

L'étude A.T.D. de la montée en température jusqu'à 800°C et du refroidissement contrôlé des produits enrichis en nickel ou en molybdène permet de faire les observations suivantes :

- La transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ du produit de référence (stoechiométrique) et des produits enrichis en nickel a lieu aux environs de 650°C.
- La transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ des produits enrichis en molybdène a lieu à 675°C.
- La température de la transition $\beta \rightarrow \alpha$ des produits enrichis en nickel diminue lorsque le taux de nickel ajouté augmente (165 à 100°C).
- La transition $\beta \rightarrow \alpha$ des produits enrichis en molybdène et du produit de référence a lieu à la même température ($\approx 165^\circ\text{C}$) si les produits enrichis en molybdène n'ont

été chauffés qu'à 700°C (température inférieure à la température de sublimation du MoO_3).

- e. Le thermogramme des produits enrichis en molybdène présentent un pic endothermique aux alentours de 760°C. Ce phénomène peut s'interpréter par une perte de MoO_3 présent en solution solide dans les produits, car l'intensité du pic est d'autant plus importante que le taux d'enrichissement en molybdène est élevé. Les produits calcinés à 800°C ont alors un pic de transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$ mal défini observé vers 260°C.

Ces observations montrent que plus l'excès de nickel est important, plus la phase β est stabilisée à basse température alors qu'un excès de molybdène ne fait pas varier la température de la transition $\beta \rightarrow \alpha$. La transition $\alpha \rightarrow \beta$ est retardée par un ajout de molybdène et n'est pas affectée par un ajout de nickel.

Nous notons qu'aux environs de 200°C, un pic exothermique est observé lors de la calcination sous balayage d'oxygène ou d'azote des produits enrichis en nickel. Ce pic ne correspond pas à une perte de masse (vérification par mesure d'analyse thermogravimétrique) ni à un changement de phase cristalline (mesure par diffraction de rayons X en chambre chauffante). L'intensité de ce pic varie avec la quantité de nickel ajoutée. L'origine de ce pic reste inexpliquée.

La stabilisation de la phase β par l'excès de nickel est mise en évidence par les diffractogrammes de rayons X des produits enrichis en nickel calcinés à 800°C et refroidis. La figure 60 montre la variation de la fraction molaire de la phase β en fonction de la composition atomique Ni/Mo. Nous observons une augmentation de la quantité de phase β stabilisée à température ambiante en fonction de l'ajout de nickel jusqu'à une certaine saturation (figure 60).

Des auteurs [39] expliquent la transition $\beta \rightarrow \alpha$ par un basculement de certains tétraèdres MoO_4 de telle sorte que les ions Mo (VI) passent d'un environnement tétraédrique à un environnement octaédrique.

Nous pouvons penser qu'une forte teneur en nickel peut gêner ou freiner le basculement de ces groupements et ainsi stabiliser la phase β et retarder la transition $\beta \rightarrow \alpha$.

Les produits enrichis en molybdène calcinés à 800°C sont identifiés après refroidissement comme la phase basse température du molybdate de nickel. Le produit enrichi en molybdène à 10 % qui est un mélange de NiMoO_4 et de MoO_3 avant calcination présente le même diffractogramme après calcination à 700°C et reste un mélange de deux produits.

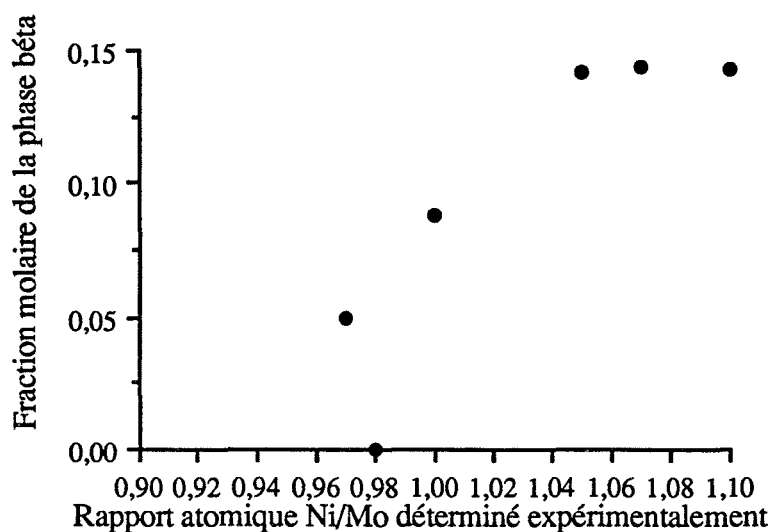


Figure 60 : fraction molaire de phase β en fonction de la composition atomique Ni/Mo expérimentale.

1.6. Essai de caractérisation des défauts cristallins des produits par thermoluminescence

Les produits enrichis en nickel et en molybdène donnent un signal de thermoluminescence très faible qui ne peut être exploité.

Nous pensions que les produits les plus riches en molybdène permettraient d'enregistrer un signal plus important, mais la concentration en nickel reste suffisante pour interdire toute luminescence.

1.7. Caractérisation des défauts cristallins des produits par mesure de conductivité électrique

La variation de la conductivité avec la pression partielle d'oxygène permet de préciser les défauts cristallins prédominants présents dans le produit étudié [40].

1.7.1. Influence de la pression d'oxygène

La conductivité varie généralement avec la pression d'oxygène suivant une relation du type :

$$\sigma = \sigma_0 P_{O_2}^p$$

Si l'exposant p est négatif, la conductivité est dite de type n . Au contraire, si l'exposant p est positif, la conductivité est de type p .

1.7.2. Influence de la concentration en défauts

Connaissant les concentrations en défauts C_i , nous pouvons exprimer les lois de conductivité sachant que :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \mu_i C_i |e|$$

μ_i étant la mobilité de l'espèce i chargée transmettant une partie du courant

e étant la charge de l'électron.

La conductivité σ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) étant le rapport entre la conductance G (Ω^{-1}) et l'épaisseur de l'échantillon (en m), la loi de variation de la conductance est similaire à celle de conductivité.

1.7.3. Influence de la température

Il existe deux modes de conduction : par bande et par saut (hopping) [41].

Si l'interaction électron-réseau est forte, l'électron reste localisé sur un seul site atomique et la déformation induite par l'électron dans le réseau reste inférieure à la distance entre deux sites.

Dans ce cas, la conduction se fait par saut de l'électron, entre cations d'un même élément occupant des sites cristallographiques équivalents, ou par l'intermédiaire d'un anion.

Si l'interaction électron-réseau est faible, l'électron est peu associé aux déplacements thermiques du réseau et appartient au cristal entier. La conduction se fait par bande. Un semi-conducteur par bande est soit intrinsèque si le matériau est d'une grande pureté, soit extrinsèque si sa conductivité est due aux impuretés. Ces défauts créent des niveaux vides très peu au-dessus de la bande de valence ou des niveaux occupés très peu au-dessous de la bande de conduction.

Si des électrons sont expulsés par excitation thermique en direction de la bande de conduction, la conduction se fait par électrons (semi-conducteurs de type n).

Si les électrons de la bande de valence se déplacent vers les niveaux accepteurs inoccupés, ils laissent des trous d'électrons et la conduction se fait par trou d'électrons dans la bande de valence (semi-conducteurs de type p) (figure 61).

Dans le cas d'une conduction par bande, la conductivité dépend toujours de :

$$\exp\left(\frac{-E}{2 RT}\right)$$

E étant la largeur de la bande interdite.

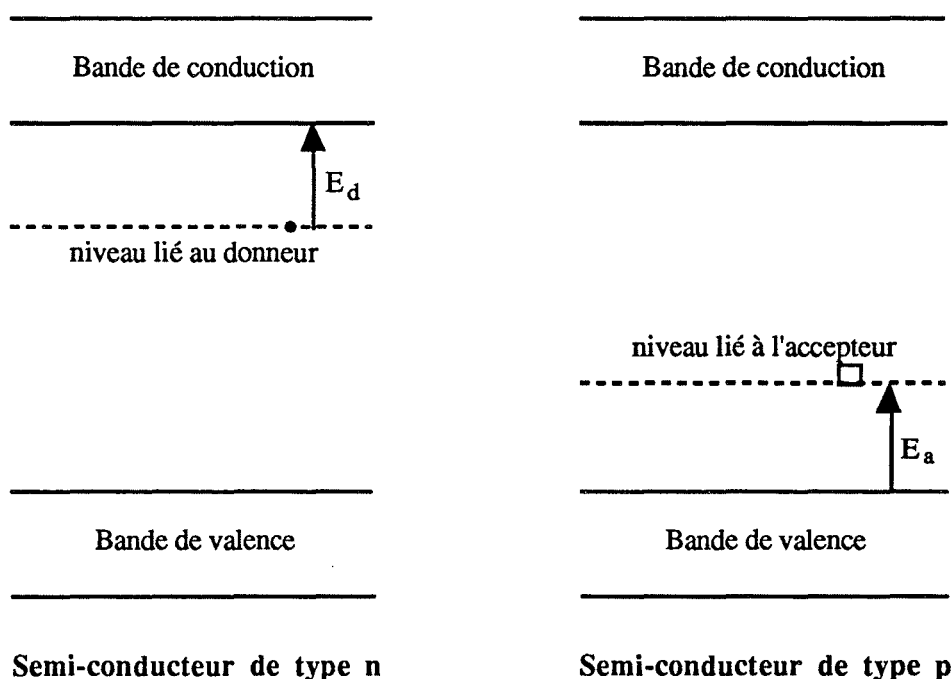


Figure 61 : schéma de bande pour la conductivité extrinsèque dans un semi-conducteur.

Gaur [42] montre que le molybdate de nickel est un semi-conducteur ayant une conduction par bande.

Nous étendrons ce résultat à tous les produits étudiés dans notre étude.

Dans ce cas, nous écrivons :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) P_{O_2}^p \quad (6)$$

si nous négligeons la variation de la mobilité μ en fonction de la température.

La mobilité diminue en général avec la température à partir de 100 K. En effet, l'agitation thermique crée des vibrations des atomes au sein du réseau qui gênent le mouvement des porteurs et réduisent la mobilité [43].

Certains auteurs [44] donnent une expression de la forme :

$$\mu = \mu_0 T^{-3/2}$$

De façon générale, on peut considérer que la mobilité varie peu en fonction de la température par rapport au nombre de porteurs de charges.

La relation (6) permet d'exprimer la conductivité en fonction de la pression d'oxygène (P_{O_2}) et de l'enthalpie de conduction (ΔH_a).

En écrivant :

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{\Delta H_a}{2,3 RT} + p \log P_{O_2}$$

nous pouvons voir, qu'à température constante, la variation de $\log \sigma$ est une droite en fonction de $\log P_{O_2}$, la pente (p) de cette droite permettant de déterminer l'exposant relatif à la pression d'oxygène.

Nous pourrions alors exprimer une loi de conductivité expérimentale pour chaque produit et la comparer aux lois théoriques que nous déterminerons par des modèles.

Si la variation de $\ln \sigma$ est une droite en fonction de $1/T$, la pente permet de calculer l'enthalpie de conduction ΔH_a .

1.7.4. Conditions expérimentales

Nous avons déterminé les lois de variation de la conductance en fonction de la pression d'oxygène pour les produits enrichis en molybdène, enrichis en nickel et stoechiométriques, phase α .

Le produit est pastillé puis calciné à 550°C pendant une demi-heure de façon à donner une bonne cohésion entre les grains par frittage. Un dépôt d'or est effectué sur les deux faces de la pastille laissant l'épaisseur non recouverte. Cet or permet d'établir des contacts électriques avec les deux électrodes [17, 18].

L'échantillon est placé dans un four chauffé à 500°C sous balayage d'azote. Un courant continu traverse l'échantillon ($E = 2$ V) entre les deux électrodes et une valeur de conductance est mesurée. Le gaz de balayage est enrichi progressivement en oxygène, et les pressions d'oxygène et d'azote introduites sont contrôlées par des débitmètres massiques.

La pression d'oxygène varie de 10^{-3} atm à 1 atm et la valeur de conductance correspondant à chaque pression est mesurée après stabilisation de la valeur pendant au moins 5 h. A pression d'oxygène fixée, la température du four est diminuée jusqu'à 300°C par palier de 50°C. Une valeur de conductance est notée pour chaque température.

Nous mesurons des valeurs de conductance (Ω^{-1}) et non pas des valeurs de conductivité ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) : les produits n'ayant pas une grande aptitude à acquérir de la cohésion, les pastilles sont de dimension différente pour chaque essai. Nous ne pouvons donc pas envisager de discuter sur les valeurs intrinsèques de conductivité ou de conductance et nous nous intéressons seulement aux variations en fonction de la pression d'oxygène ou de la température pour un échantillon donné.

Un montage permettant d'enregistrer les variations de conductance est réalisé (montage figure 62). Celles-ci sont calculées à partir de la relation :

$$G = \frac{u}{r(E - u)}$$

avec : u : différence de potentiel mesurée aux bornes de la résistance r connue (exprimée en V)
 E : tension délivrée par l'alimentation = 2 V
 r : résistance connue = 100 k Ω
 G : conductance du produit étudié exprimée en Ω^{-1} = 1/R
 R : résistance du produit étudié exprimée en Ω

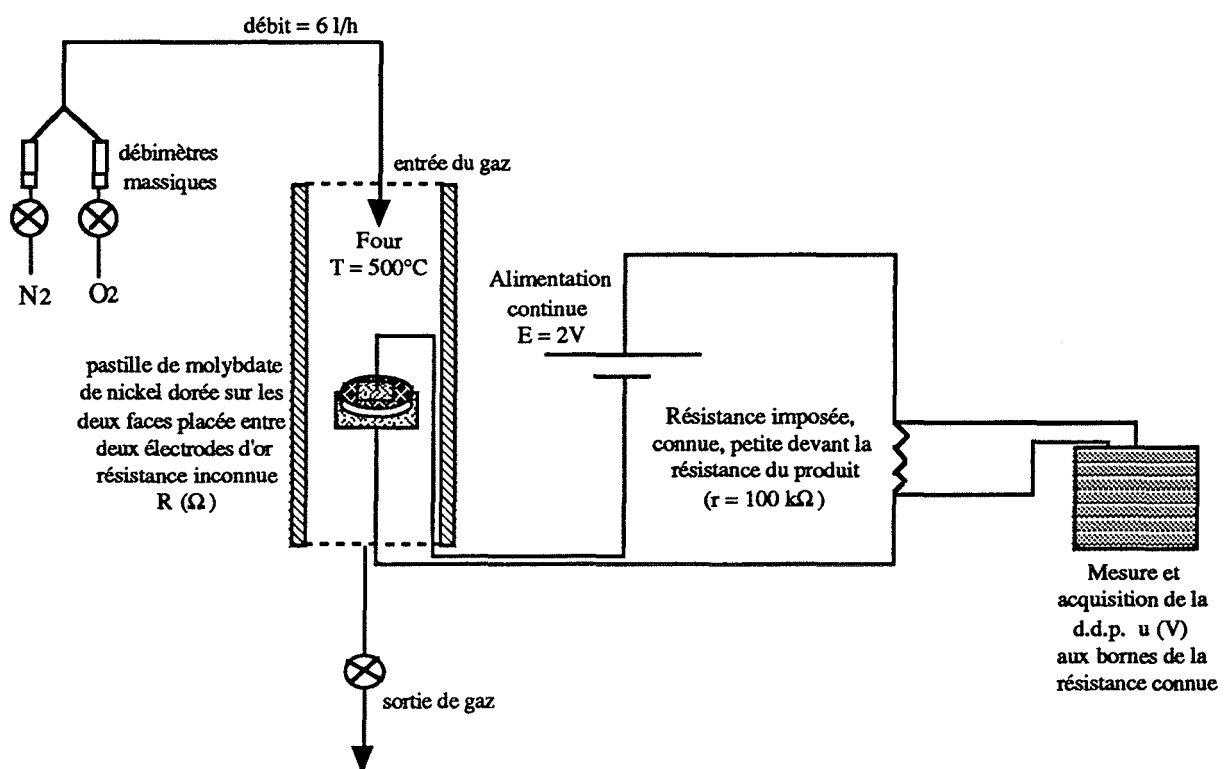


Figure 62 : montage de mesures de conductivité.

Pour chaque pression d'oxygène fixée, une valeur de conductance est mesurée.

1.8. Résultats expérimentaux

1.8.1. Influence de la pression d'oxygène

Tout d'abord, considérons les résultats obtenus pour les produits stoechiométriques lorsque la pression d'oxygène varie et la température est fixée à 500°C. Le produit stoechiométrique "ex oxalate" présente une conductivité de type n, avec une loi de variation de la conductance proportionnelle à $P_{O_2}^{-0,17}$ (figure 63). Le même résultat a déjà été observé pour un molybdate de nickel phase α [40].

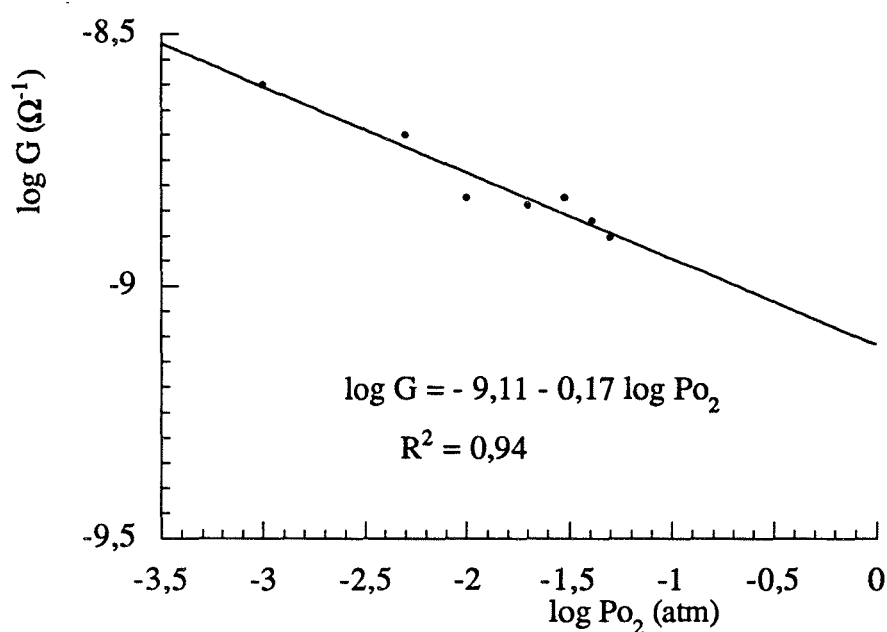


Figure 63 : conductivité du produit stoechiométrique "ex oxalate".

Le produit stoechiométrique "ex ammonium" servant de référence à tous les produits enrichis en molybdène ou en nickel présente une conductivité de type p avec une loi de conductivité en $P_{O_2}^{0,25}$ (figure 64).

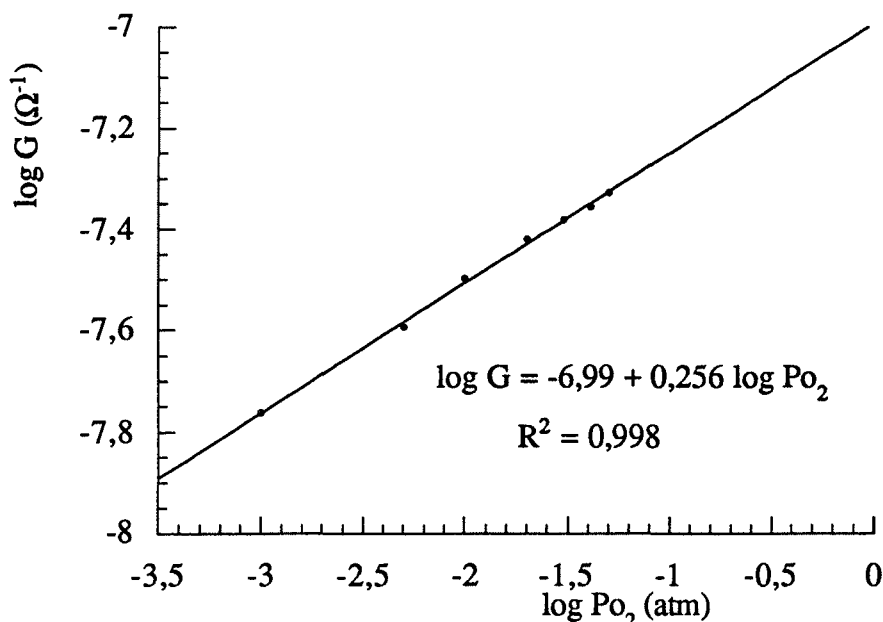


Figure 64 : conductivité du produit stoechiométrique "ex ammonium".

Lors de l'étude des produits enrichis en molybdène, nous observons que les variations de conductance avec la pression d'oxygène sont faibles (figure 65).

En effet, les produits enrichis à 2 % et 3 % ont des lois de conductivité respectivement proportionnelle à $P_{O_2}^{0,09}$ et à $P_{O_2}^{0,07}$. Ces produits légèrement de type p, contrairement aux produits enrichis à 5 % et 7 %. La loi de conductivité du produit enrichi à 5 % dépend de $P_{O_2}^{-0,048}$ et celle du produit enrichi à 7 % de $P_{O_2}^{-0,049}$. Cette dernière valeur est à considérer avec prudence puisque nous avons montré par ailleurs que du trioxyde de molybdène apparaissait dès que l'ajout de molybdène dépasse 5%.

Seul le produit enrichi à 1 % en molybdène conserve une variation de conductance avec l'oxygène notable. En effet, l'exposant p relatif à la pression d'oxygène est égal à 0,18.

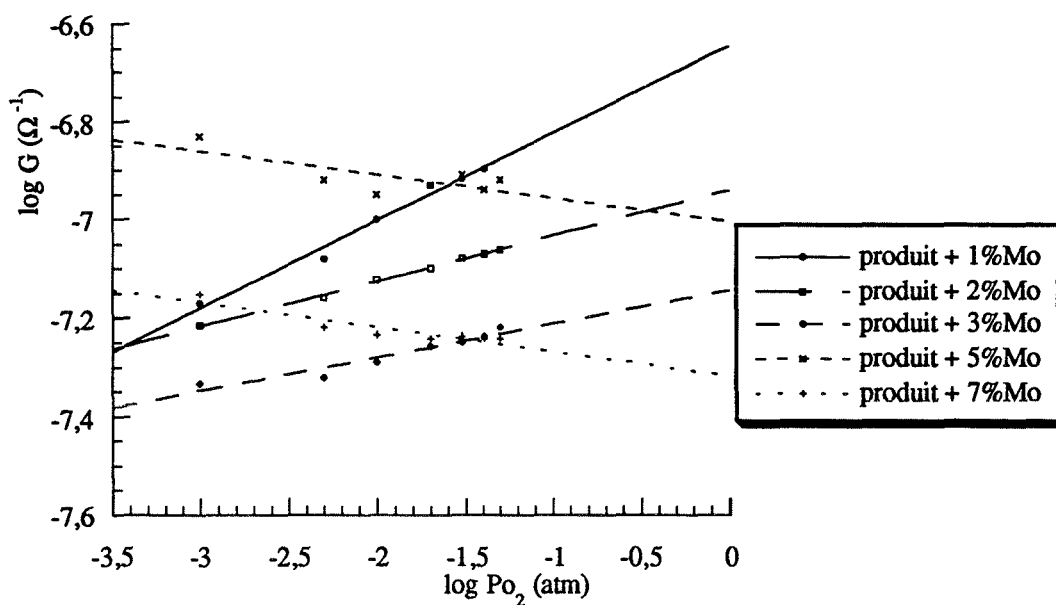


Figure 65 : conductivité des produits enrichis en molybdène.

Les produits enrichis en nickel présentent des variations de conductance avec la pression d'oxygène importantes (figure 66).

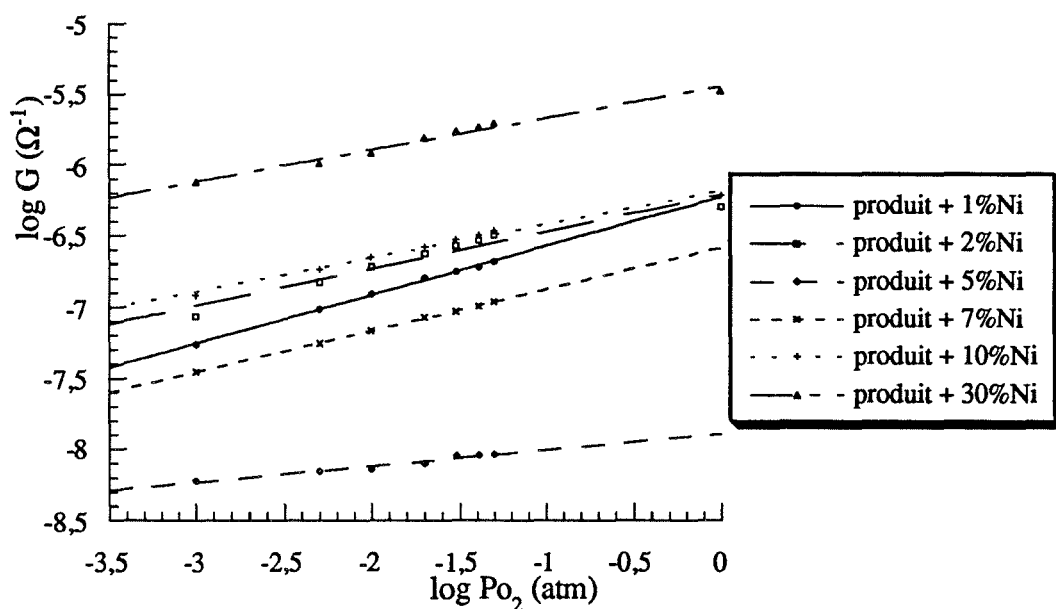


Figure 66 : conductivité des produits enrichis en nickel.

Les exposants relatifs à la pression d'oxygène sont présentés dans le tableau 16 en fonction du rapport atomique.

Rapport Ni/Mo de préparation	Rapport Ni/Mo expérimental	Exposant p	Coefficient de corrélacion linéaire
0,93	0,92	-0,05	0,837
0,95	0,98	-0,05	0,54
0,97	0,95	0,07	0,91
0,98	0,94	0,09	0,997
0,99	0,98	0,18	0,981
1	0,98	0,25	0,998
1,01	0,97	0,34	0,997
1,02	1,07	0,26	0,95
1,05	1	0,12	0,97
1,07	1,05	0,29	0,999
1,1	1,1	0,24	0,991
	1,32	0,22	0,98

Tableau 16 : exposants relatifs à la pression d'oxygène en fonction des compositions atomiques.

1.8.2. Influence de la température

Nous avons étudié pour quelques produits la variation de conductance en fonction de la température à pression d'oxygène constante (figure 67). Ceci nous a permis de déduire les valeurs d'enthalpie de conduction ΔH_a . Les enthalpies de conduction sont du même ordre de grandeur pour les trois produits (tableau 17).

Ces valeurs sont voisines de celles proposées dans la littérature [1, 40, 42].

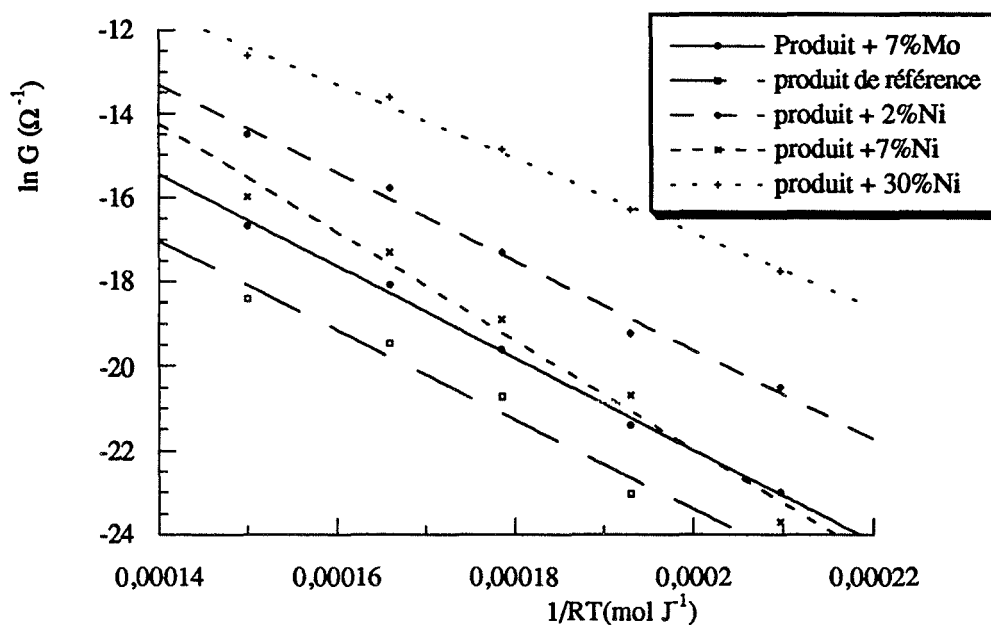


Figure 67 : conductivité en fonction de la température.

Produit	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	Coefficient de corrélation r^2
Stoechiométrique "ex ammonium"	106,0	0,96
Produit enrichi à 7 % en molybdène	109,0	0,99
Produit enrichi à 2 % en nickel	105	0,99
Produit enrichi à 10 % en nickel	129	0,99
Produit enrichi à 30 % en nickel	89	0,98

Tableau 17 : enthalpies de conduction.

1.9. Modélisation de la variation de conductance avec la pression d'oxygène

Nous considérons trois familles de produits : les produits stoechiométriques, les produits surstoechiométriques en molybdène et les produits surstoechiométriques en nickel. Trois modèles vont donc être proposés.

Un modèle est fondé sur des hypothèses quasi-chimiques d'existence de défauts ponctuels majoritaires en équilibre se traduisant par un système d'équations reliant entre elles les concentrations en défauts présents dans le cristal. Sa résolution permet de calculer ces concentrations.

1.9.1. Modèle n° 1 : produits stoechiométriques

Les défauts pouvant être présents dans les produits stoechiométriques sont :

- | | |
|---|------------------------|
| - les trous d'électron | h^\bullet |
| - les électrons | e^\bullet |
| - les lacunes d'oxygène deux fois ionisées | $V_O^{\bullet\bullet}$ |
| - les lacunes de molybdène six fois ionisées | $V_{Mo}^{6\bullet}$ |
| - les lacunes de nickel deux fois ionisées | $V_{Ni}^{2\bullet}$ |
| - les atomes de molybdène en position interstitielle 6 fois ionisés | $Mo_i^{6\bullet}$ |
| - les atomes de nickel en position interstitielle 2 fois ionisés | $Ni_i^{2\bullet}$ |

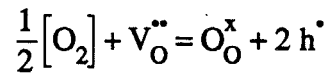
Nous ne considérons que les défauts chargés de façon à simplifier le système.

Etudiant dans un premier temps les produits stoechiométriques, nous posons comme hypothèse que le rapport atomique Ni/Mo vaut 1 : le nombre d'atomes de nickel total est égal au nombre d'atomes de molybdène total. D'autre part, nous poserons que le solide constitue un système fermé vis-à-vis du nickel et du molybdène : nous n'écrirons aucun échange de nickel ou de molybdène avec la phase gazeuse. Le seul échange possible avec la phase gazeuse se fait avec l'oxygène.

Nous considérons dans tous les cas que les défauts sont dilués.

Equations modélisant les équilibres entre les défauts présents dans les produits stoechiométriques :

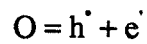
- Equilibre entre le cristal et l'oxygène gazeux :



de constante d'équilibre :

$$K_1 = \frac{[h^\bullet]^2}{[V_O^{\bullet\bullet}] P_{O_2}^{1/2}}$$

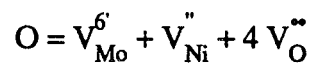
- Equilibre électronique :



de constante d'équilibre :

$$K_2 = [h^\bullet] [e^\bullet]$$

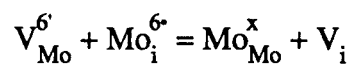
- Désordre de Schottky :



de constante d'équilibre :

$$K_3 = [V_{Mo}^{6'}] [V_{Ni}^{\bullet\bullet}] [V_O^{\bullet\bullet}]^4$$

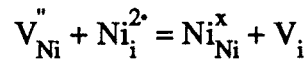
- Désordre de Frenkel concernant le molybdène :



de constante d'équilibre :

$$K_4 = \frac{1}{[V_{Mo}^{6\cdot}][Mo_i^{6\cdot}]}$$

- Désordre de Frenkel concernant le nickel :



de constante d'équilibre :

$$K_5 = \frac{1}{[V_{Ni}^{2\cdot}][Ni_i^{2\cdot}]}$$

- Conservation du nombre d'atomes de molybdène total :

$$Mo_T = 1 - [V_{Mo}^{6\cdot}] + [Mo_i^{6\cdot}]$$

- Conservation du nombre d'atomes de nickel total :

$$Ni_T = 1 - [V_{Ni}^{2\cdot}] + [Ni_i^{2\cdot}]$$

- Condition de stoechiométrie :

$$Ni_T = Mo_T$$

- Electroneutralité :

$$[h^{\cdot}] + 6[Mo_i^{6\cdot}] + 2[V_O^{\cdot\cdot}] + 2[Ni_i^{2\cdot}] = 2[V_{Ni}''] + [e^{\cdot}] + 6[V_{Mo}^{6\cdot}]$$

La résolution d'un tel système est complexe et nous simplifions les calculs en envisageant des cas particuliers d'électroneutralité.

Ces cas particuliers sont choisis en fonction de la condition de stoechiométrie.

Six cas seront considérés, les seuls cohérents avec les hypothèses retenues.

- $[h^{\bullet}] = [e^{\cdot}]$

Dans ce cas particuliers d'électroneutralité, les trous d'électrons et les électrons sont considérés comme défauts majoritaires, les concentrations des autres défauts sont négligeables devant les leurs.

- $6[V_{Mo}^{6\cdot}] = 6[Mo_i^{6\cdot}]$

- $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e^{\cdot}]$

- $2[Ni_i^{2\cdot}] = 2[V_{Ni}^{\bullet\bullet}]$

- $[h^{\bullet}] = 2[V_{Ni}^{\bullet\bullet}] + 6[V_{Mo}^{6\cdot}]$

- $[e^{\cdot}] = 6[Mo_i^{6\cdot}] + 2[Ni_i^{2\cdot}]$

Les concentrations en défauts et les lois de conductivité suivant les cas particuliers d'électroneutralité sont rassemblées dans le tableau 18. Nous considérons que la conductivité est électronique et non pas ionique. Dans les cas particuliers d'électroneutralité où les défauts majoritaires sont des ions, nous exprimerons la conductivité en fonction de la concentration en électrons ou en trous d'électron bien que celle-ci soit, dans ces cas, très faible. Dans tous les cas, nous négligerons la mobilité des ions devant celle des électrons et des trous d'électron.

Cas particulier d'électroneutralité	Valeur de la concentration en défauts majoritaires	Loi de conductivité
$[h^\bullet] = [e^-]$	$\sqrt{K_2}$	$\sigma = e(\mu_e + \mu_h) \sqrt{K_2}$
$6[V_{Mo}^{6\bullet}] = 6[Mo_i^{6\bullet}]$	$\frac{1}{\sqrt{K_4}}$ et $[h^\bullet] = K_1^{1/2} (K_4 K_5)^{1/16} K_3^{1/8} P_{O_2}^{1/4}$	$\sigma = e(\mu_{V_{Mo}} + \mu_{Mo_i}) \frac{1}{\sqrt{K_4}}$ $+ e \mu_h K_1^{1/2} (K_4 K_5)^{1/16} K_3^{1/8} P_{O_2}^{1/4}$ $\mu_h \gg \mu_{V_{Mo}} \text{ et } \mu_{Mo_i} \text{ donc}$ $\sigma \approx e \mu_h K_1^{1/2} (K_4 K_5)^{1/16} K_3^{1/8} P_{O_2}^{1/4}$
$2[V_O^{2\bullet}] = [e^-]$	$\frac{K_2^{2/3}}{4^{1/3} K_1^{1/3} P_{O_2}^{1/6}}$	$\sigma = e \mu_e \frac{K_2^{2/3}}{4^{1/3} K_1^{1/3} P_{O_2}^{1/6}}$
$2[Ni_i^{2\bullet}] = 2[V_{Ni}^{2\bullet}]$	$\frac{1}{\sqrt{K_5}}$ et $[h^\bullet] = K_1^{1/2} (K_4 K_5)^{1/16} K_3^{1/8} P_{O_2}^{1/4}$	$\sigma \approx e \mu_h K_1^{1/2} (K_4 K_5)^{1/16} K_3^{1/8} P_{O_2}^{1/4}$
$[h^\bullet] = 2[V_{Ni}^{2\bullet}] + 6[V_{Mo}^{6\bullet}]$	$64^{1/10} K_3^{1/10} K_1^{2/5} P_{O_2}^{1/5}$	$\sigma = e \mu_h 64^{1/10} K_3^{1/10} K_1^{2/5} P_{O_2}^{1/5}$
$[e^-] = 6[Mo_i^{6\bullet}] + 2[Ni_i^{2\bullet}]$	$\frac{1}{8^{1/10}} \frac{K_2^{4/5}}{K_5^{1/10} K_4^{1/10} K_3^{1/10} K_1^{2/5} P_{O_2}^{1/5}}$	$\sigma = e \mu_e \frac{K_2^{4/5}}{8^{1/10} (K_5 K_4 K_3)^{1/10} K_1^{2/5} P_{O_2}^{1/5}}$

Tableau 18 : produits stoechiométriques.

1.9.2. Modèle n° 2 : produits surstoechiométriques en molybdène

Les défauts cristallins et les équations considérés dans ce cas sont les mêmes que dans le cas du modèle n° 1, sauf pour la condition de stoechiométrie qui, ici, n'est pas vérifiée puisque le produit est surstoechiométrique en molybdène grâce à un ajout de a.

Nous écrivons :

$$Mo_T = 1 + a$$

Les cas particuliers d'électroneutralité choisis en fonction de cette dernière condition sont présentés dans le tableau 19 ; les concentrations en défauts calculées en résolvant le système d'équation et les lois de conductivité correspondantes y sont indiquées.

Cas particulier d'électroneutralité	Valeur de la concentration en défauts majoritaires	Loi de conductivité
$[h^\bullet] = [e^-]$	$\sqrt{K_2}$	$\sigma = e (\mu_e + \mu_h) \sqrt{K_2}$
$[h^\bullet] = 2 [V_{Ni}^{\bullet\bullet}]$	$\left(2 K_3 K_1^4 K_4 a \right)^{1/9} P_{O_2}^{2/9}$ après approximation voir Annexe 7	$\sigma = e \mu_h \left(2 K_3 K_1^4 K_4 a \right)^{1/9} P_{O_2}^{2/9}$
$3 [Mo_i^{6\bullet}] = [V_{Ni}^{\bullet\bullet}]$	$3 a$ après approximation voir Annexe 7 et $[h^\bullet] = K_1^{1/2} \left(\frac{K_3 K_4}{3} \right)^{1/8} P_{O_2}^{1/4}$	$\sigma \approx e \mu_h K_1^{1/2} \left(\frac{K_3 K_4}{3} \right)^{1/8} P_{O_2}^{1/4}$
$6 [Mo_i^{6\bullet}] = [e^-]$	$6 a$ après approximation voir Annexe 7	$\sigma = e \mu_e 6 a$
$[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_{Ni}^{\bullet\bullet}]$	$K_3 K_4 a^{1/5}$ après approximation voir Annexe 7 et $[h^\bullet] = K_1^{1/2} (K_3 K_4 a)^{1/10} P_{O_2}^{1/4}$	$\sigma \approx e \mu_h K_1^{1/2} (K_3 K_4 a)^{1/10} P_{O_2}^{1/4}$
$2 [V_O^{\bullet\bullet}] = [e^-]$	$\frac{2^{1/3} K_2^{2/3}}{K_1^{1/3} P_{O_2}^{1/6}}$	$\sigma = e \mu_e \frac{2^{1/3} K_2^{2/3}}{K_1^{1/3}} \frac{1}{P_{O_2}^{1/6}}$

Tableau 19 : Produits surstoechiométriques en molybdène.

1.9.3. Modèle n° 3 : produits surstoechiométriques en nickel

Comme dans le cas précédent, nous considérons les mêmes défauts et écrivons les mêmes équations. Seule l'équation concernant la stoechiométrie est modifiée, nous écrivons :

$$Ni_T = 1 + a$$

le produit étant surstoechiométrique en nickel grâce à l'ajout a de nickel.

Dans ces conditions, six cas particuliers d'électroneutralité sont traités et les résultats sont présentés dans le tableau 20 :

Cas particulier d'électroneutralité	Valeur de la concentration en défauts majoritaires	Loi de conductivité
$[h^\bullet] = [e^-]$	$\sqrt{K_2}$	$\sigma = e(\mu_e + \mu_h) \sqrt{K_2}$
$[h^\bullet] = 6[V_{Mo}^{\delta'}]$	$6^{1/9} (K_3 K_1^4 K_5 a)^{1/9} P_{O_2}^{2/9}$ après approximation voir Annexe 7	$\sigma = e \mu_h 6^{1/9} (K_3 K_4 K_5 a)^{1/9} P_{O_2}^{2/9}$
$[Ni_i^{2\bullet}] = 3[V_{Mo}^{\delta'}]$	a après approximation voir Annexe 7 et $[h^\bullet] = K_1^{1/2} (3K_3 K_5)^{1/8} P_{O_2}^{1/4}$	$\sigma \approx e \mu_h K_1^{1/2} (3K_3 K_5)^{1/8} P_{O_2}^{1/4}$
$2[V_O^{\bullet}] = [e^-]$	$\frac{2^{1/3} K_2^{2/3}}{K_1^{1/3} P_{O_2}^{1/6}}$	$\sigma = e \mu_e \frac{2^{1/3} K_2^{2/3}}{K_1^{1/3} P_{O_2}^{1/6}}$
$[V_O^{\bullet}] = 3[V_{Mo}^{\delta'}]$	$(3 K_3 K_5 a)^{1/5}$ après approximation voir Annexe 7 et $[h^\bullet] = 3^{1/2} K_1^{1/2} \left(\frac{K_3 K_5 a}{81}\right)^{1/10} P_{O_2}^{1/4}$	$\sigma \approx e \mu_h 3^{1/2} K_1^{1/2} \left(\frac{K_3 K_5 a}{81}\right)^{1/10} P_{O_2}^{1/4}$
$2[Ni_i^{2\bullet}] = [e^-]$	2 a après approximation voir Annexe 7	$\sigma = e \mu_e 2 a$

Tableau 20 : Produits surstoechiométriques en nickel.

1.10. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques : influence de la pression d'oxygène

Nous avons vu que le produit stoechiométrique "ex oxalate" présente une conductivité de type n et une loi en $P_{O_2}^{-0,17}$.

Ce résultat expérimental est en bon accord avec la loi de conductivité déterminée théoriquement par le modèle n° 1 dans le cas particulier d'électroneutralité :

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e^-] \quad \text{où} \quad \sigma = A P_{O_2}^{-1/6}$$

La conduction se fait donc par électrons (type n). Les défauts majoritaires sont les lacunes d'oxygène chargées deux fois $V_O^{\bullet\bullet}$.

Le produit stoechiométrique "ex ammonium" a une loi de conductivité expérimentale proportionnelle à $P_{O_2}^{0,25}$. Le modèle 1 propose une loi de conductivité proportionnelle à $P_{O_2}^{1/5}$ dans le cas où :

$$[h^+] = 2[V_{Ni}^{\bullet\bullet}] + 6[V_{Mo}^{6+}]$$

et des lois conductivité proportionnelle à $P_{O_2}^{1/4}$ dans le cas où :

$$6[V_{Mo}^{6+}] = 6[Mo_i^{6+}]$$

$$2[Ni_i^{2+}] = 2[V_{Ni}^{\bullet\bullet}]$$

Ces trois cas permettent d'expliquer la conduction par trou d'électrons (type p) car l'exposant relatif à la pression d'oxygène est positif. La valeur d'exposant déterminée expérimentalement (0,25) est assez voisine de celles calculées théoriquement (0,20 ou 0,25).

Nous allons maintenant étudier les produits enrichis en molybdène en commençant par le produit enrichi à 1 %. Expérimentalement, nous avons observé que ce produit est de type p

avec une conductance proportionnelle à $P_{O_2}^{0,18}$. La loi de conductivité calculée par le modèle n° 2 étant en accord avec le résultat obtenu expérimentalement est celle du cas particulier d'électroneutralité où :

$$[h^{\bullet}] = 2 [V_{Ni}^{\bullet}]$$

La loi théorique a un exposant relatif à la pression d'oxygène égal à 2/9 soit 0,22. Ce chiffre est un peu différent, mais voisin du chiffre expérimental (0,18).

Nous considérons maintenant les produits enrichis avec de plus fortes teneurs de molybdène (2 %, 3 %, 5 %, 7 %). Nous avons vu que ces produits ont des conductances quasiment indépendantes de la pression d'oxygène. Deux cas développés dans le modèle 2 ont des lois de conductivité en accord avec ce résultat expérimental :

$$[h^{\bullet}] = [e^{\bullet}]$$

$$6 [Mo_i^{6\bullet}] = [e^{\bullet}]$$

Les produits enrichis en nickel ont une conductance qui varie fortement avec la pression d'oxygène. La valeur moyenne de l'exposant relatif à la pression d'oxygène est de 0,24.

Trois lois de conductivité théoriques sont de la même forme que ce résultat expérimental : une présente un exposant égal à 0,22, dans le cas particulier d'électroneutralité où :

$$[h^{\bullet}] = 6 [V_{Mo}^{6\bullet}]$$

deux autres présentent un exposant égal à 0,25 dans les cas où :

$$[Ni_i^{2\bullet}] = 3 [V_{Mo}^{6\bullet}]$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = 3 [V_{Mo}^{6\bullet}]$$

Interprétation :

Nous avons vu que pour le produit stoechiométrique, trois cas particuliers d'électroneutralité sont en accord avec les résultats expérimentaux :

$$[h^{\bullet}] = 2[V_{Ni}^{\bullet\bullet}] + 6[V_{Mo}^{6\bullet}]$$

$$6[V_{Mo}^{6\bullet}] = 6[Mo_i^{6\bullet}]$$

$$2[Ni_i^{2\bullet}] = 2[V_{Ni}^{\bullet\bullet}]$$

Nous venons de conclure qu'en enrichissant à 1 % molybdène le produit stoechiométrique, celui-ci conserve les trous d'électron et les lacunes de nickel comme défauts prédominants. Les cas particuliers d'électroneutralité conservant la concentration en lacunes de nickel peuvent être retenus pour tenter d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus pour le produit stoechiométrique. Le cas :

$$[h^{\bullet}] = 2[V_{Ni}^{\bullet\bullet}] + 6[V_{Mo}^{6\bullet}]$$

peut être en accord avec les conclusions et les observations faites pour le produit enrichi à 1 % en molybdène car ce produit présente deux défauts majoritaires considérés dans ce cas particulier d'électroneutralité. Un enrichissement en molybdène comble les lacunes de molybdène.

Cependant, le cas :

$$2[Ni_i^{2\bullet}] = 2[V_{Ni}^{\bullet\bullet}]$$

peut être retenu également. En effet, un enrichissement en molybdène permet d'ajouter des atomes de molybdène en position normale. Ceux ci forment une brique de construction avec les atomes de nickel qui passent d'une position interstitielle à une position normale. Les lacunes d'oxygène ainsi formées sont comblées par l'oxygène gazeux.

En enrichissant en nickel le produit stoechiométrique, celui ci peut avoir les défauts prédominants correspondant à trois cas d'électroneutralité :

$$[h^{\bullet}] = 6 [V_{Mo}^{6'}]$$

$$[Ni_i^{2+}] = 3 [V_{Mo}^{6'}]$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = 3 [V_{Mo}^{6'}]$$

D'après les conclusions faites pour le premier cas d'électronégativité retenu pour le produit stoechiométrique, le cas :

$$[h^{\bullet}] = 6 [V_{Mo}^{6'}]$$

est retenu car il semble le mieux adapté pour expliquer les résultats expérimentaux.

Si le produit stoechiométrique est enrichi en nickel, les lacunes de nickel sont comblées et il ne reste plus que des lacunes de molybdène. Quand les lacunes de nickel sont comblées, de nouvelles unités de construction se créent, où les atomes de nickel en excès se placent en position normale avec création ainsi de lacunes de molybdène. Les lacunes d'oxygène créées se combinent avec l'oxygène gazeux. Par conséquent, quel que soit le taux d'enrichissement en nickel, les défauts cristallins majoritaires restent les lacunes de molybdène. Plyasova [45] est arrivé à la même conclusion grâce à des mesures de masse volumique.

Il est possible d'envisager que le nickel excédentaire occupe des positions interstitielles en considérant que les défauts majoritaires du produit stoechiométrique sont ceux du deuxième cas d'électroneutralité retenu. Les lacunes de nickel présentes dans le produit stoechiométrique, sont comblées lors de l'enrichissement en nickel et des lacunes de molybdène se créent.

Dans le cas d'un enrichissement en molybdène supérieur à 1 %, nous avons vu que deux cas pouvaient être retenus :

$$[h^{\bullet}] = [e]$$

$$6 \left[\text{Mo}_i^{6\bullet} \right] = \left[e' \right]$$

Le dernier cas nous semble le plus adapté, en effet, après avoir comblé les lacunes de molybdène comme nous l'avons supposé dans le cas du produit enrichi à 1 %, le molybdène ajouté se place en position interstitielle et devient défaut majoritaire avec les électrons.

Les deux possibilités de conclusions sont représentées dans le schéma 68.

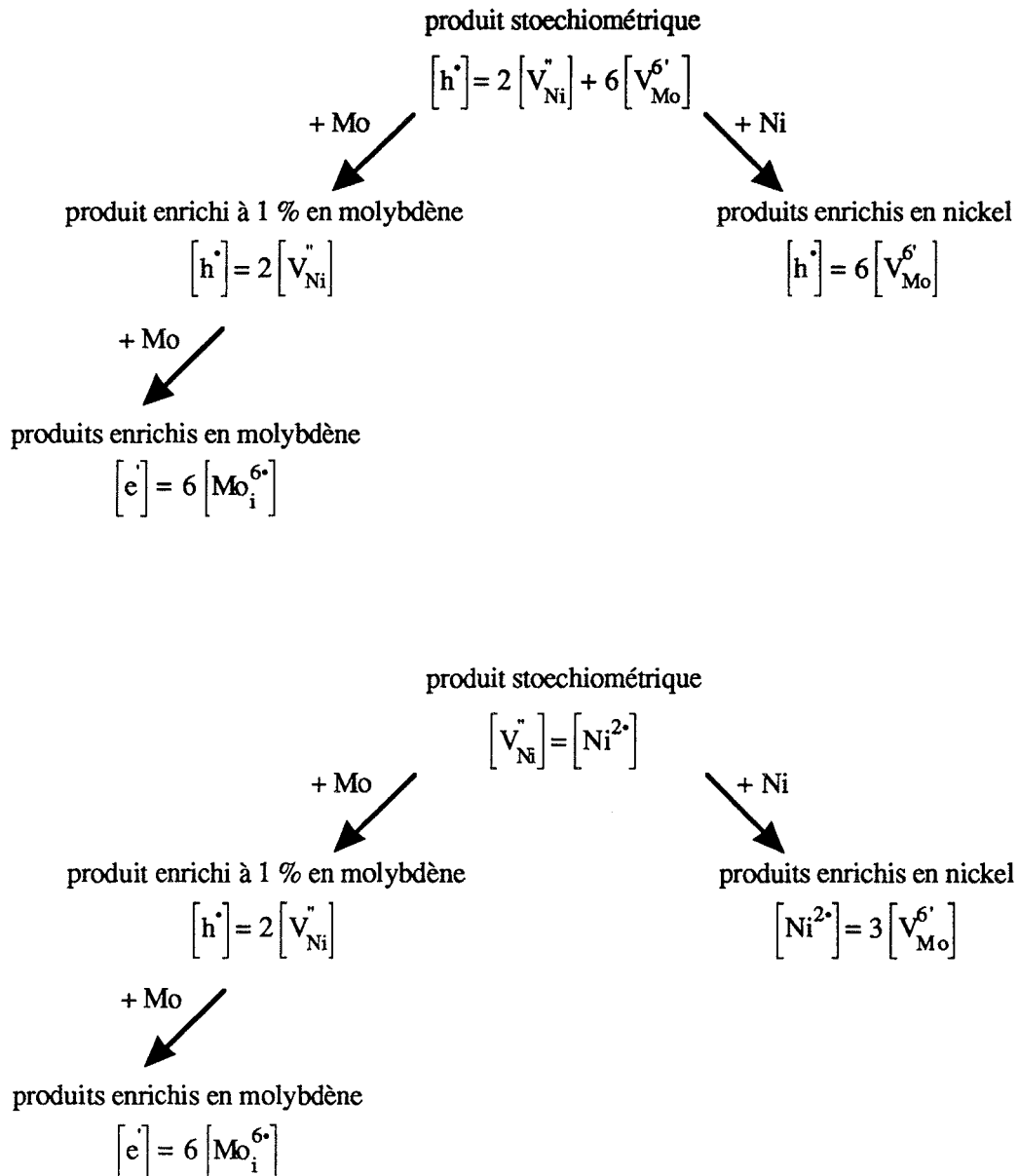


Figure 68 : schéma de l'évolution des concentrations des défauts prédominants en fonction de l'enrichissement en nickel ou en molybdène.

1.11. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques : influence de la température

Dans le cas du produit stoechiométrique "ex oxalate", la conductivité suit la loi :

$$\sigma = e \mu_e \frac{K_2^{2/3}}{4^{1/3} K_1^{1/3}} \frac{1}{P_{O_2}^{1/6}}$$

Nous considérons que la variation de la mobilité des espèces en fonction de la température est négligeable devant la variation des constantes d'équilibres qui suivent la loi de Van't Hoff :

$$K_i = K_0 \exp \left(- \frac{\Delta H_i}{RT} \right)$$

Nous écrivons :

$$\sigma = e \mu_e \frac{K_{2_0}^{2/3}}{4^{1/3} K_{1_0}^{1/3}} \frac{1}{P_{O_2}^{1/6}} \exp \left(\frac{- \frac{2}{3} \Delta H_2 + \frac{1}{3} \Delta H_1}{RT} \right)$$

Or :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(\frac{- \Delta H_a}{RT} \right) P_{O_2}^p$$

donc l'enthalpie de conduction dans le cas du produit stoechiométrique "ex oxalate" est égale à :

$$\Delta H_a = \frac{+2}{3} \Delta H_2 - \frac{1}{3} \Delta H_1$$

En suivant le même raisonnement, pour le produit stoechiométrique "ex ammonium", nous obtenons :

$$\Delta H_a = \frac{\Delta H_3 + 4 \Delta H_1}{10} = 106 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

De même, l'enthalpie de conduction du produit enrichi à 1 % en molybdène est égale à :

$$\Delta H_a = \frac{\Delta H_3 + 4 \Delta H_1 + \Delta H_4}{9}$$

et l'enthalpie de conduction des produits riches en nickel égale à :

$$\Delta H_a = \frac{\Delta H_3 + 4 \Delta H_1 + \Delta H_5}{9} \approx 107 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Nous pouvons donc calculer ΔH_5 que nous trouvons égal à environ -100 kJ.mol^{-1} .

2. Résultats catalytiques

Les essais catalytiques sont conduits dans les conditions décrites lors de l'étude cinétique (pression partielle de propane égale 15 kPa, pression partielle de propane égale 18 kPa), pour une masse de catalyseur de 0,25 g. Neuf catalyseurs ont été testés : les produits enrichis à 7 %, 5 %, 3 %, 2 % et 1 % en molybdène, le molybdate de nickel provenant de la calcination du précurseur "ammonium" pendant 15 h à 550°C, les produits enrichis à 1 %, 5 % et 7 % en nickel.

Les mesures sont effectuées à :

- 500°C pour la phase basse température α ,
- 500°C et 530°C pour la phase haute température β obtenue après 1 h de calcination à 675°C in situ,

- 500°C pour la phase α' , phase basse température obtenue après refroidissement pendant 12 h de la phase β à l'ambiante.

En s'appuyant sur les résultats des expériences d'A.T.D., nous précisons que la calcination à 675°C ne permet peut-être pas d'obtenir la phase β pure (mélange α/β) mais évite l'appauvrissement en MoO_3 qui pourrait se produire à une température plus élevée (sublimation de MoO_3 aux alentours de 780°C).

Les évolutions des vitesses absolues de formation du propène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et acroléine mesurées en sortie de réacteur en fonction du rapport atomique Ni/Mo expérimental, sont représentées sur la figure 69 et 70 pour les résultats à 500°C phase α , la figure 71 et 72 pour la phase β à 500°C, la figure 73 et 74 pour la phase β à 530°C et la figure 75 et 76 pour la phase α' .

Sur ces huit figures, nous remarquons qu'un ajout de molybdène n'excédant pas 3 ou 4 % fait augmenter la vitesse absolue de formation du propène, alors qu'un ajout de nickel le fait diminuer. La vitesse de formation de CO_2 est importante quand le catalyseur est enrichi en nickel.

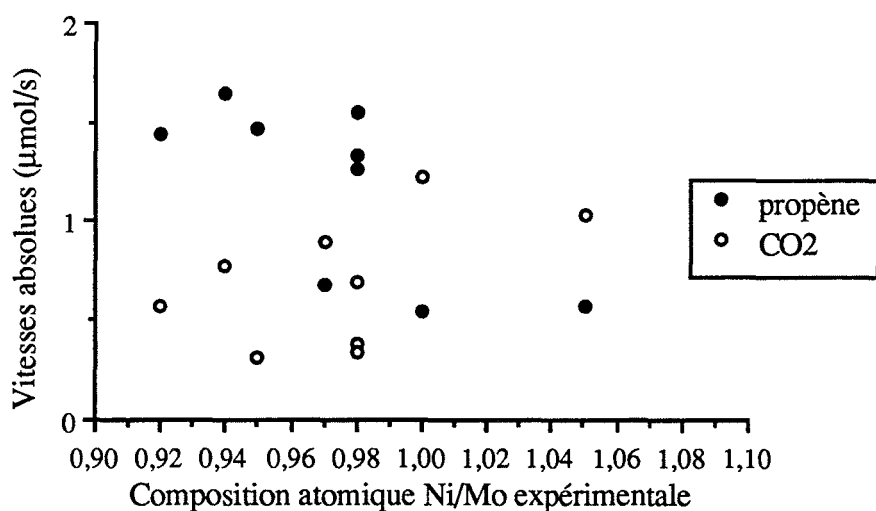


Figure 69 : évolution des vitesses de formation du propène et du CO_2 en fonction de Ni/Mo expérimental (phase α).

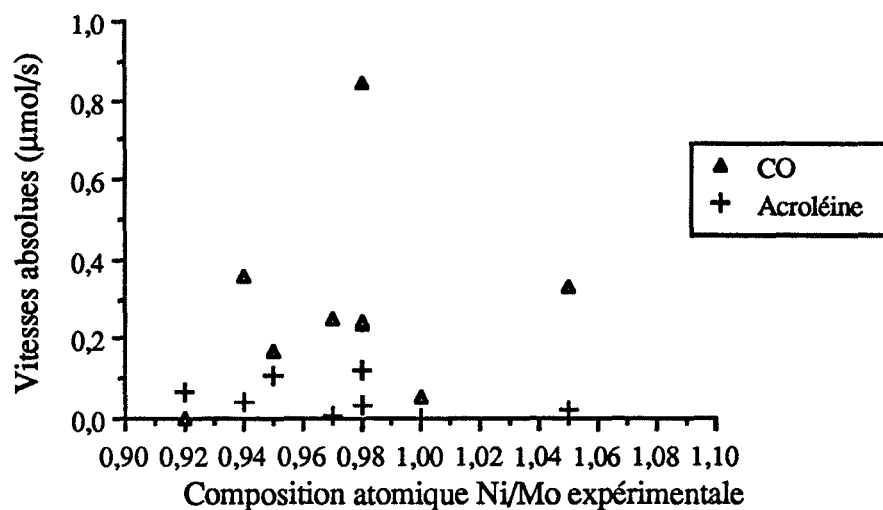


Figure 70 : évolution des vitesses de formation du CO et de l'acroléine en fonction de Ni/Mo expérimental (phase α).

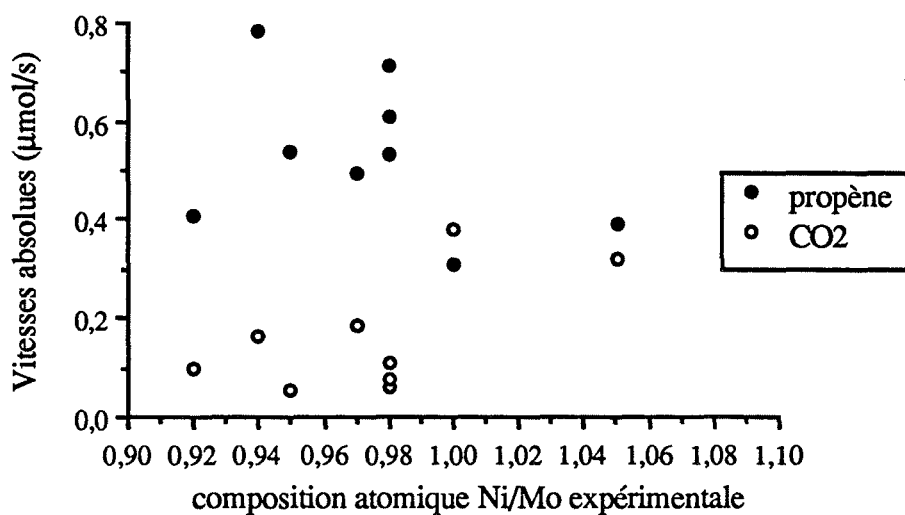


Figure 71 : évolution des vitesses de formation du propène et du CO_2 en fonction de Ni/Mo expérimental (phase β , $T = 500^\circ\text{C}$).

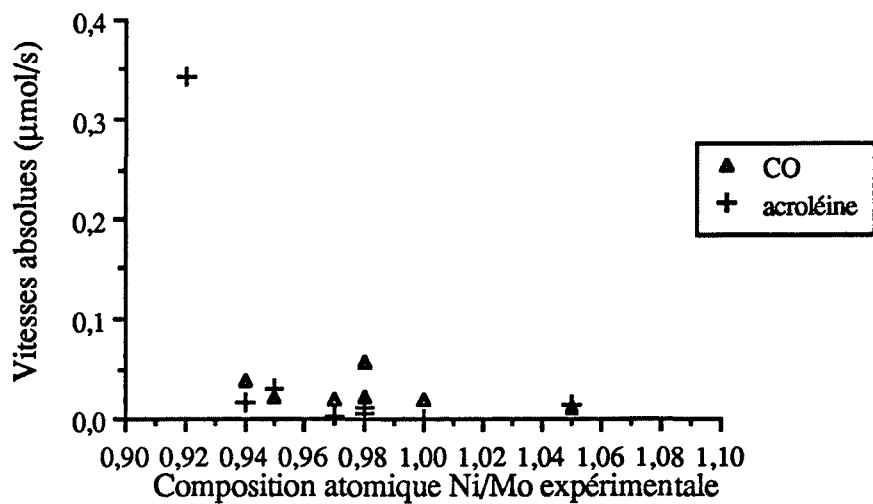


Figure 72 : évolution des vitesses de formation du CO et de l'acroléine en fonction de Ni/Mo expérimental (phase β , $T = 500^{\circ}\text{C}$).

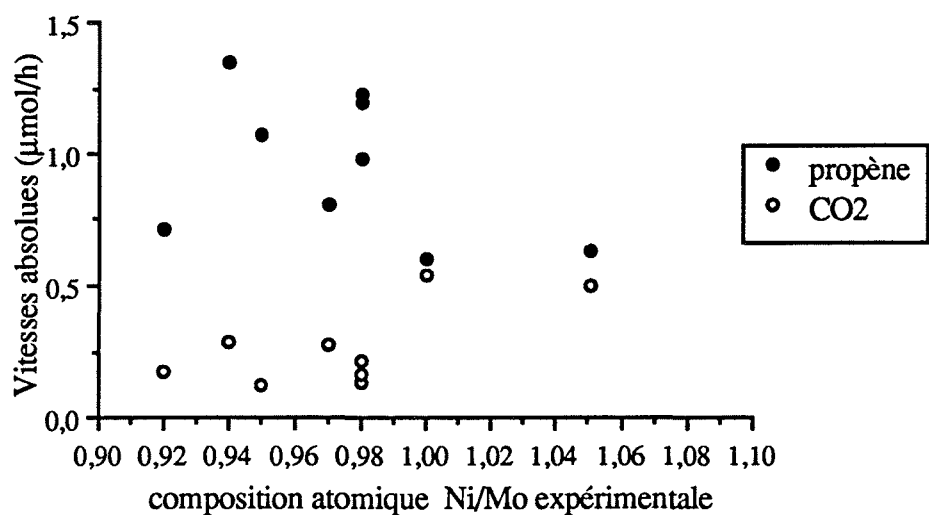


Figure 73 : évolution des vitesses de formation du propène et du CO_2 en fonction de Ni/Mo expérimental (phase β , $T = 530^{\circ}\text{C}$).

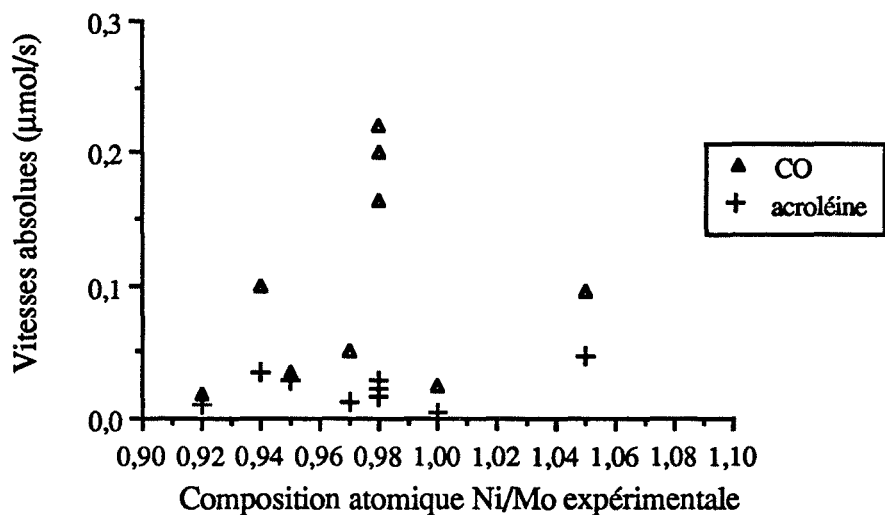


Figure 74 : évolution des vitesses de formation du CO et de l'acroléine en fonction de Ni/Mo expérimental (phase β , $T = 530^{\circ}\text{C}$).

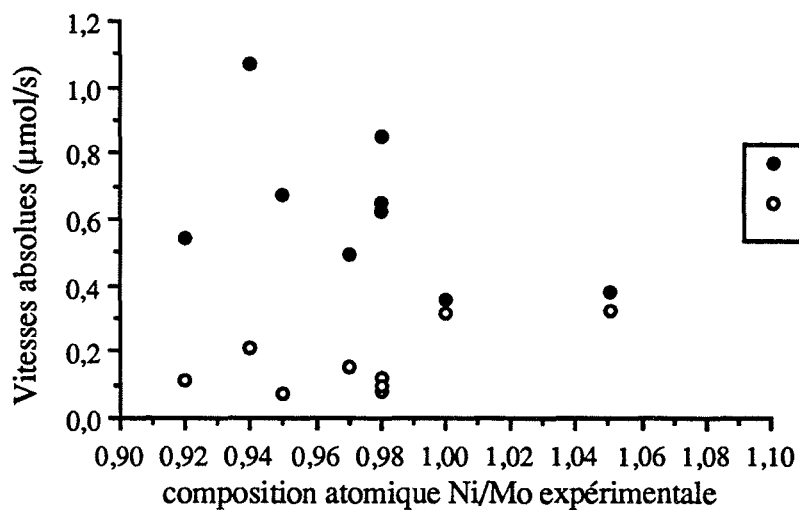


Figure 75 : évolution des vitesses de formation du propène et du CO_2 en fonction de Ni/Mo expérimental (phase α').

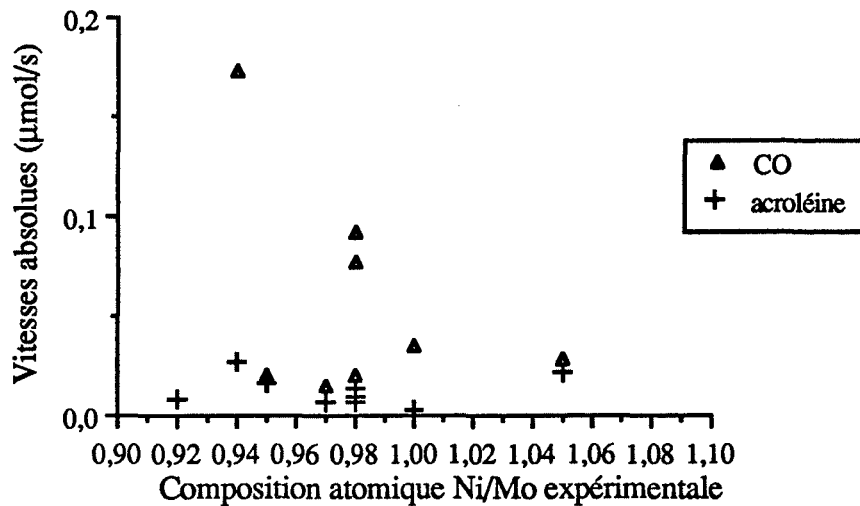


Figure 76 : évolution des vitesses de formation du CO et de l'acroléine en fonction de Ni/Mo expérimental (phase α').

Nous avons vu que nous pouvons calculer les valeurs de la constante cinétique d'adsorption du propane ou le produit des constantes thermodynamiques d'adsorption du propane de désorption du propène et de la constante cinétique de réaction du propane adsorbé avec l'oxygène du solide catalyseur sachant que :

$$k_1 \text{ ou } k_2 \quad K_1 \quad K_4 = \frac{-\ln\left(1 - a \frac{RT}{q}\right)}{\beta L}$$

avec : $a = \mathcal{R}_L / P_{C_3H_8}(0)$: \mathcal{R}_L : vitesse globale de formation du propène en mol.s^{-1}

obtenu avec un catalyseur phase α

$$\beta = S_g \rho_s \tau_1 (1 - \phi) A_0 RT/q$$

Nous rappelons :

$$P_{C_3H_8}(0) = 15.10^3 \text{ Pa}$$

$$\rho_s = 5.10^6 \text{ g.m}^{-3}$$

$$\tau = 0,013 \text{ avec une masse de catalyseur} = 0,25 \text{ g}$$

$$(1 - \phi) = 0,7$$

$$A_0 = 7,85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$$

$$\mathcal{R} = 8,32 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T = 773 \text{ K}$$

$$q = 4,16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

S_g : surface spécifique variable d'un produit à l'autre ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

Les valeurs de k_1 ou k_2 K_1 K_4 ($\text{mol.Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) sont données en fonction du rapport Ni/Mo expérimental (figures 77, 78, 79, 80).

L'influence de l'excès de molybdène est nette, en effet les valeurs de k_1 ou k_2 K_1 K_4 obtenues pour les produits riches en molybdène, représentatives des vitesses spécifiques, sont supérieures à celles calculées pour les produits riches en nickel.

Nous observons donc que les produits enrichis en molybdène sont 3 à 6 fois plus performants que les produits riches en nickel.

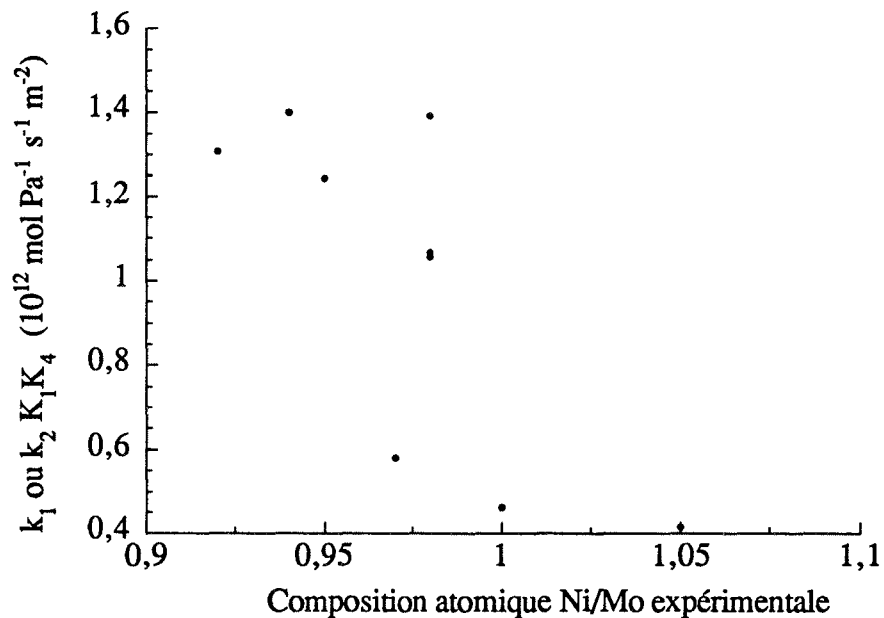


Figure 77 : k_1 ou k_2 K_1 K_4 ($\text{mol.Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) en fonction du rapport Ni/Mo expérimental (phase α).

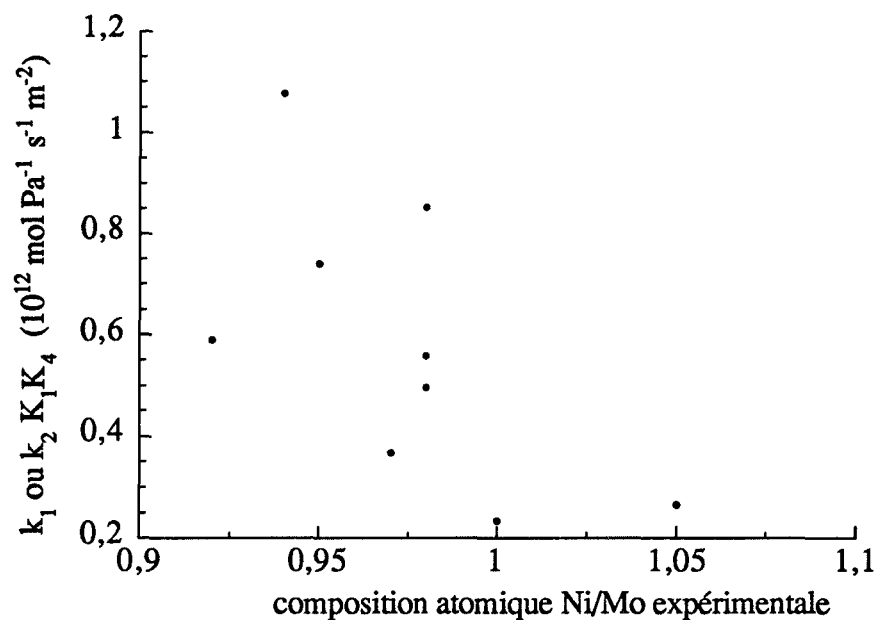


Figure 78 : k_1 ou $k_2 K_1 K_4$ ($\text{mol.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) en fonction du rapport Ni/Mo expérimental (phase β , $T = 500^\circ\text{C}$).

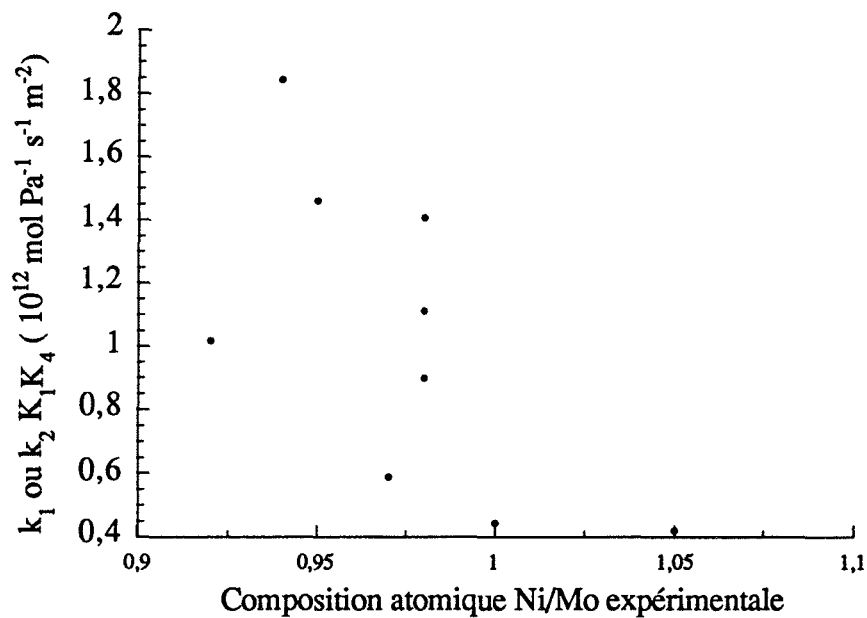


Figure 79 : k_1 ou $k_2 K_1 K_4$ ($\text{mol.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) en fonction du rapport Ni/Mo expérimental (phase β , $T = 530^\circ\text{C}$).

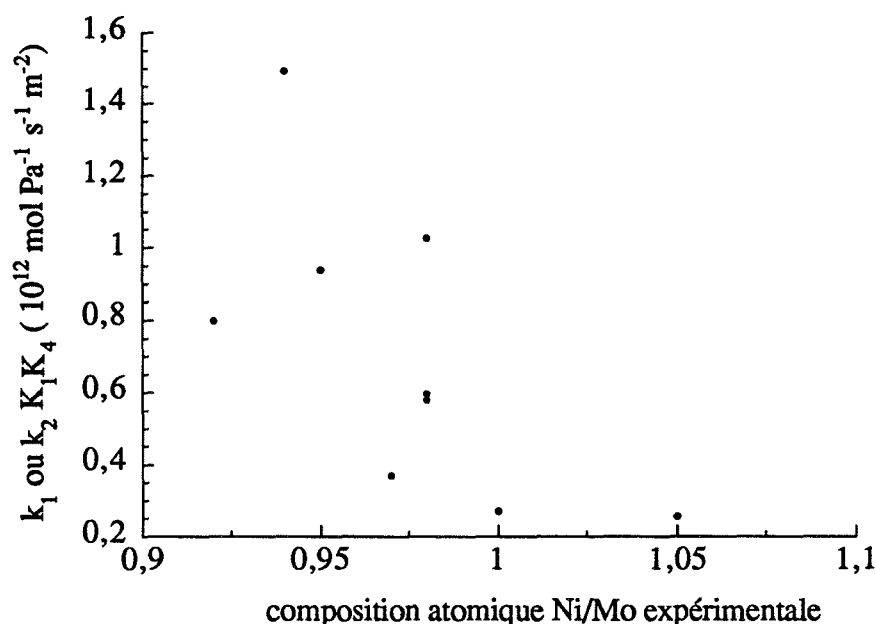


Figure 80 : k_1 ou $k_2 K_1 K_4$ ($\text{mol.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) en fonction du rapport Ni/Mo expérimental (phase α').

3. Conclusion

Comme l'ont fait certains auteurs [46] nous cherchons à relier les résultats de catalyse aux résultats de conductivité électrique. Grâce à ces mesures, nous avons précisé que les produits enrichis en nickel contiennent des lacunes de molybdène alors que les produits riches en molybdène n'en présentent pas. Au contraire, ces derniers présentent des atomes de molybdène en position interstitielle qui peuvent créer de nouvelles liaisons Mo-O.

Nous avons vu, grâce à l'étude catalytique, que les produits enrichis en molybdène sont 3 à 6 fois plus performants que les produits enrichis en nickel.

Si l'étape limitante de la formation du propène correspond à l'adsorption du propane à la surface du catalyseur sur des sites vraisemblablement constitués par les atomes d'oxygène superficiels, l'étude catalytique montre que l'adsorption du propane est facilitée par l'augmentation de la proportion d'atomes de molybdène dans NiMoO_4 .

Il est donc permis de penser que le propane s'adsorbe préférentiellement autour d'atomes d'oxygène liés avec des ions Mo^{6+} (groupement MoO_4).

Nous avons vu que les produits riches en nickel permettent d'obtenir des vitesses de formation de propène et de dioxyde de carbone du même ordre de grandeur. Parfois même la quantité de dioxyde de carbone mesurée est plus importante que celle de propène.

Nous notons :

v_1 : la vitesse d'adsorption du propane

v_2 : la vitesse de formation du propène

v_2' : la vitesse de formation du dioxyde de carbone

Si l'adsorption du propane étant l'étape limitante pour la formation du propène, nous écrivons :

$$v_1 = v_2$$

Or, la vitesse de formation du dioxyde de carbone est supérieure ou égale à la vitesse de formation du propène :

$$v_2' \geq v_2$$

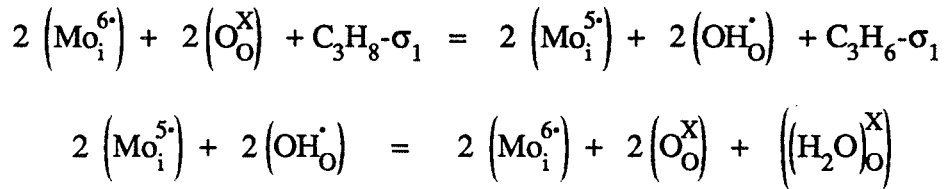
d'où :

$$v_1 \leq v_2'$$

Dans le cas des produits enrichis en nickel et pauvres en électrons interstitiels, l'adsorption du propane est limitante de la formation du propène et de la formation du CO_2 . Dans ce cas là, il faut comparer les étapes d'oxydation du propane adsorbé.

Un produit riche en nickel favorise les liaisons NiO semblables à celles présentes dans l'oxyde de nickel, oxydant assez puissant pour permettre la transformation rapide des alcanes en dioxyde de carbone. Un produit moins riche en nickel contiendra relativement plus d'électrons interstitiels et plus de liaisons Mo-O qui permettent une oxydation douce (MoO_3 est un oxydant doux utilisé pour l'oxydation ménagée du propane en acroléine).

Cependant, la proportion de liaisons NiO variant très peu, nous pensons que ce serait les atomes de molybdène interstitiels présents dans NiMoO_4 qui initieraient la déstabilisation de la molécule de propane adsorbée par des réactions telles que :



Ce mécanisme met en évidence la réduction du catalyseur prévue par le mécanisme de Mars et Van Krevelen.

Des produits riches en lacunes de molybdène comme les produits enrichis en nickel sont donc moins susceptibles d'initier cette réaction produisant du propène et par conséquent sont de moins bons catalyseurs que les produits riches en molybdène et en électrons.

Nous pouvons donc conclure que les produits présentant une conductivité par électrons (type n) sont de bons catalyseurs, par contre les produits riches en trous d'électron présentant une conductivité de type p donnent des résultats catalytiques médiocres.

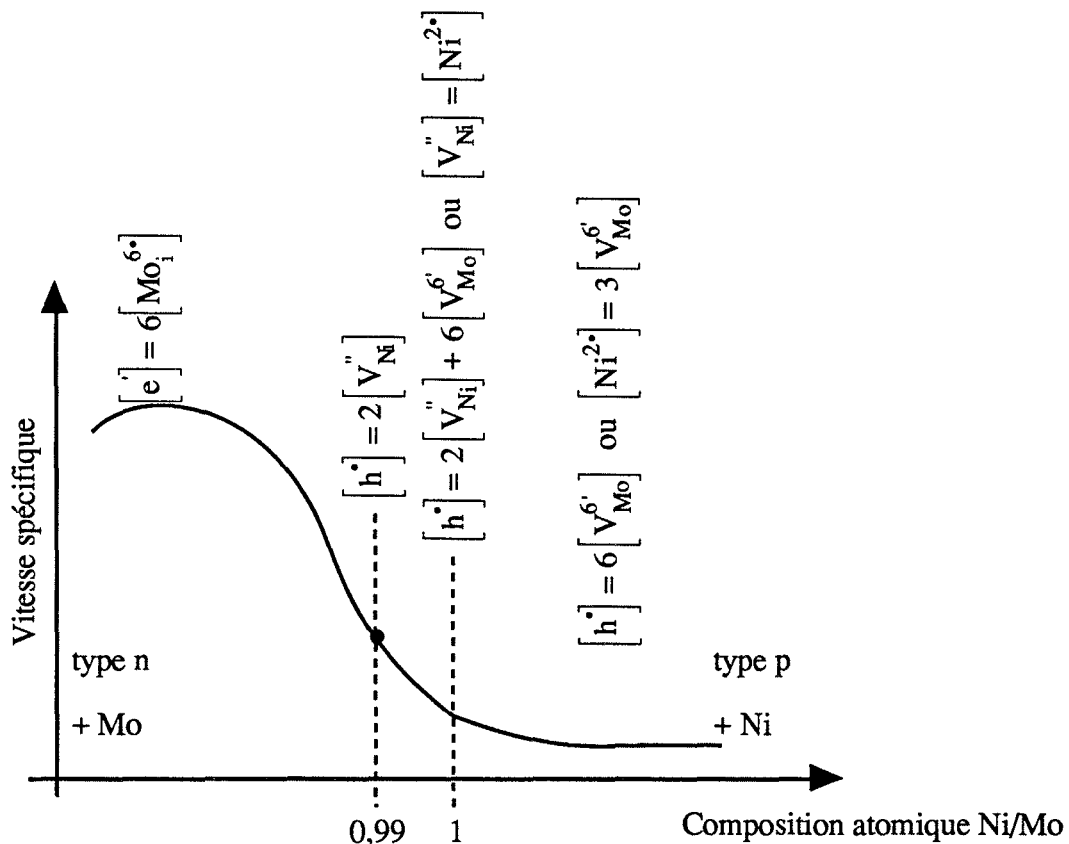


Figure 81 : schéma récapitulatif de l'influence de la variation de composition atomique sur la conductivité électrique et sur les résultats catalytiques.

Conclusion

La transformation des alcanes en alcènes, produits de base utilisés en chimie organique présente un grand intérêt notamment dans notre cas, pour l'industrie textile. L'une des étapes de la synthèse de l'acide acrylique est la réaction de transformation du propane en propène. Nous avons donc abordé l'étude de cette réaction sur du molybdate de nickel et nous avons également étudié les réactions secondaires de formation de monoxyde et dioxyde de carbone et de l'acroléine.

- * L'étude cinétique de cette réaction sur catalyseur stoechiométrique a montré que la vitesse de formation du propène est directement proportionnelle à la pression partielle de propane introduite dans le réacteur mais qu'elle ne dépend pas de la pression d'oxygène.

Nous avons proposé un mécanisme réactionnel en six étapes pour modéliser cette réaction, à savoir l'adsorption du propane sur le catalyseur, l'oxydation du propane adsorbé par l'oxygène du réseau pour donner du propène et de l'eau adsorbée, la désorption de ces deux produits et la réoxydation du catalyseur en deux étapes.

Les variations de la vitesse de formation du propène observées expérimentalement, en fonction des pressions d'oxygène et de propane ont été confrontées aux variations de la vitesse calculée à partir du modèle pour chaque cas pur. Cette comparaison a montré que quatre des six étapes ne pouvaient être l'étape limitante de la réaction. Par contre, si l'étape d'adsorption du propane ou si la réaction d'oxydation du propène est limitante, les résultats théoriques pour chacun de ces deux cas sont en accord avec les résultats expérimentaux.

L'étude cinétique ne permettant pas de trancher entre ces deux étapes, nous avons tenté d'étudier l'adsorption seule du propane à une température plus faible que la température utilisée pour la réaction de façon à limiter la réaction d'oxydation. Cette étude laisserait penser que la vitesse d'oxydation du propane adsorbé est rapide devant la vitesse d'adsorption qui serait ainsi l'étape limitante.

Les résultats catalytiques ont montré que des produits secondaires se forment, tels que le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone. Leur vitesse de formation n'est pas d'ordre 0 par rapport à l'oxygène comme le sont les vitesses de formation du propène et de l'acroléine. En effet, ces deux derniers produits conservent la structure en C_3 du propane alors que la formation de CO ou de CO_2 nécessite une plus grande quantité d'oxygène qui peut intervenir à l'état gazeux pour couper les liaisons carbone-carbone.

Afin de déterminer l'influence du mode de préparation sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques, nous avons comparé deux méthodes de préparation des précurseurs de molybdate de nickel stoechiométrique :

- la voie "ammonium" consiste à précipiter directement un précurseur, molybdate de nickel hydraté et ammoniaqué,
- la voie "oxalate" permet de précipiter un deuxième précurseur, mélange d'oxalates de nickel et de molybdène. Ce dernier précurseur permet d'obtenir du molybdate de nickel par réaction solide-solide.

Les deux catalyseurs obtenus par calcination de ces deux précurseurs présentent des résultats catalytiques et des caractéristiques physico-chimiques différentes : le molybdate de nickel "ex oxalate", semi-conducteur de type n, est un catalyseur six fois plus performant que le molybdate de nickel ex "ammonium", semi-conducteur de type p, malgré une surface spécifique cinq fois plus faible.

- * Un autre précurseur préparé par voie "ammonium" mais dans des conditions non stoechiométriques donne après calcination un catalyseur surstoechiométrique en nickel dont les performances catalytiques sont médiocres : les vitesses de formation du monoxyde et dioxyde de carbone sont du même ordre de grandeur que la vitesse de formation du propène.

Nous avons vu, dès cette première étude qu'une variation de la composition Ni/Mo a une influence importante sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques.

Nous avons donc enrichi un molybdate de nickel stoechiométrique, avec des teneurs variables de nickel et de molybdène, et nous avons observé par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à balayage, que le molybdène s'intègre moins bien dans le cristal du molybdate de nickel que le nickel. En effet, avec un enrichissement de plus de 5 % en molybdène, le produit obtenu est un mélange de NiMoO_4 et de MoO_3 , alors que 30 % de nickel ajouté semble complètement être inséré dans l'édifice cristallin.

Ces produits présentant des compositions atomiques variables ont des propriétés physico-chimiques différentes, notamment une surface spécifique généralement plus grande pour les produits enrichis en nickel. Les produits enrichis en nickel présentent une conductivité de type p liée à la présence de trous d'électrons. Nous avons déterminé grâce à notre modèle que les autres défauts cristallins majoritaires peuvent être des lacunes de molybdène. Nous avons observé par diffraction de rayons X, que les produits riches en nickel ont une proportion de phase β stabilisée à température ambiante, croissante en fonction de la teneur en nickel.

D'autre part, les catalyseurs enrichis en molybdène ont une conductivité électrique indépendante de la pression d'oxygène qui peut être attribuée à la présence de molybdène en position interstitielle.

Malgré des valeurs élevées de surface spécifique, les produits riches en nickel sont de mauvais catalyseurs qui produisent parfois plus de dioxyde de carbone que de propène.

Ceci pourrait être dû à la présence de trous d'électrons. Or, les produits riches en molybdène et en électrons libres sont très intéressants au plan catalytique. Aussi, pensons-nous que la réaction de formation du propène est initiée par des électrons libres du solide, qui faciliteraient la modification des liaisons moléculaires, soit lors de la fixation des gaz sur le solide, soit lors de la réaction avec l'oxygène superficiel du molybdate de nickel.

Nous pouvons donc établir une relation entre les propriétés physico-chimiques et catalytiques : un molybdate de nickel présentant une conductivité de type p donne des résultats catalytiques médiocres avec notamment des sélectivités en propène et en dioxyde de carbone du même ordre de grandeur, alors qu'un molybdate de nickel présentant une conductivité de type n permet d'obtenir des sélectivités en propène et en acroléine élevées.

Nous avons vu qu'une variation de la composition atomique modifie beaucoup les propriétés physico-chimiques et catalytiques du molybdate de nickel. L'introduction dans l'édifice cristallin du molybdate de nickel de cations étrangers de valence supérieure, par exemple de l'aluminium ou de fer (III) à la place du nickel par dopage pour accentuer le caractère n, pourrait permettre de faire évoluer favorablement ses performances catalytiques.




Annexe 1 : préparation des précurseurs

Certains auteurs ont préparé le molybdate de nickel par réaction solide-solide de NiO avec MoO₃ [47], nous avons choisi de le préparer par précipitation de solutions contenant des ions Ni²⁺ et MoO₄²⁻ [3].

Les précurseurs sont préparés par l'équipe du professeur Mazzocchia au politecnico de Milan [1, 2].

Méthode de préparation classique par voie "ammonium"

Le catalyseur se présente dans un premier temps sous forme de précurseurs précipités suivant les conditions suivantes :

	< 5,4	5,6	> 6	
pH				
Température de précipitation				
	25°C	65°C	85°C	
Température de filtration				
	25°C		85°C	
Précurseur obtenu	A	E	S	V

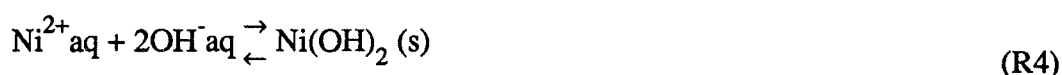
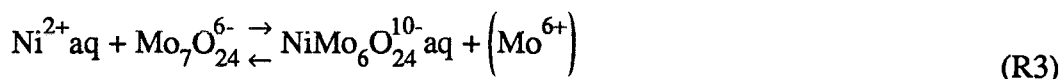
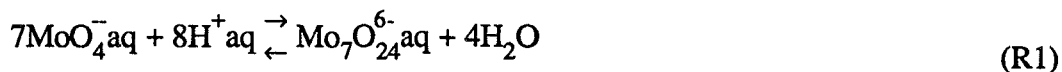
A (bleu) = (NH₄)₄H₆NiMo₆O₂₄, mH₂O, nNH₃ (4)

E = S + A (S = stoechiométrique)

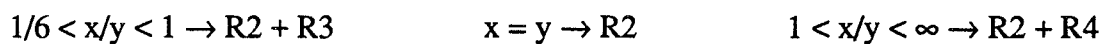
S (jaune) = NiMoO₄, mH₂O, nNH₃

V (vert) = S + Ni(OH)₂

Les équilibres suivants peuvent être observés entre les différentes espèces :



La formule générale des précurseurs est : $x\text{NiO}$, $y\text{MoO}_3$, $m\text{H}_2\text{O}$, $n\text{NH}_3$ et les réactions principales (Ri) sont :



Un mélange est réalisé dans un réacteur calorimétrique Mettler RC1 avec une vitesse d'agitation constante de 100 rpm.

Nous joignons les diagrammes potentiels, pH fait à 25°C du molybdène et du nickel (figures A.1.1. et A.1.2.).

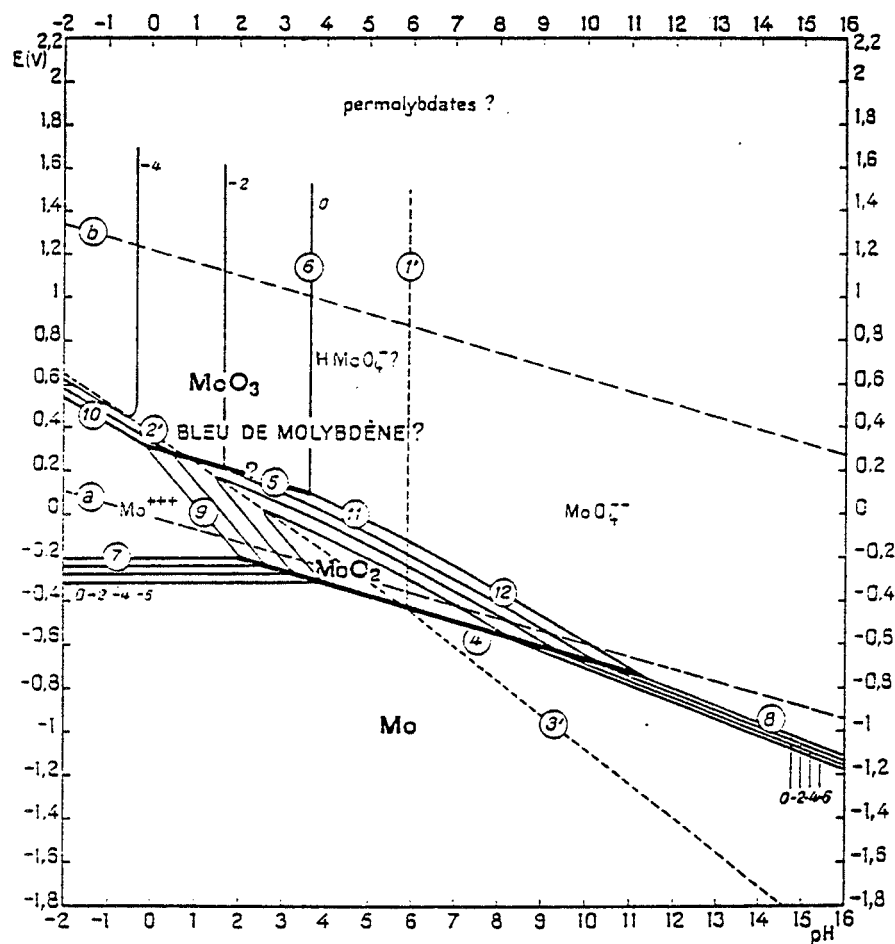


Figure A.1.1. : diagramme d'équilibres tension-pH du système molybdène-eau, à 25°C.

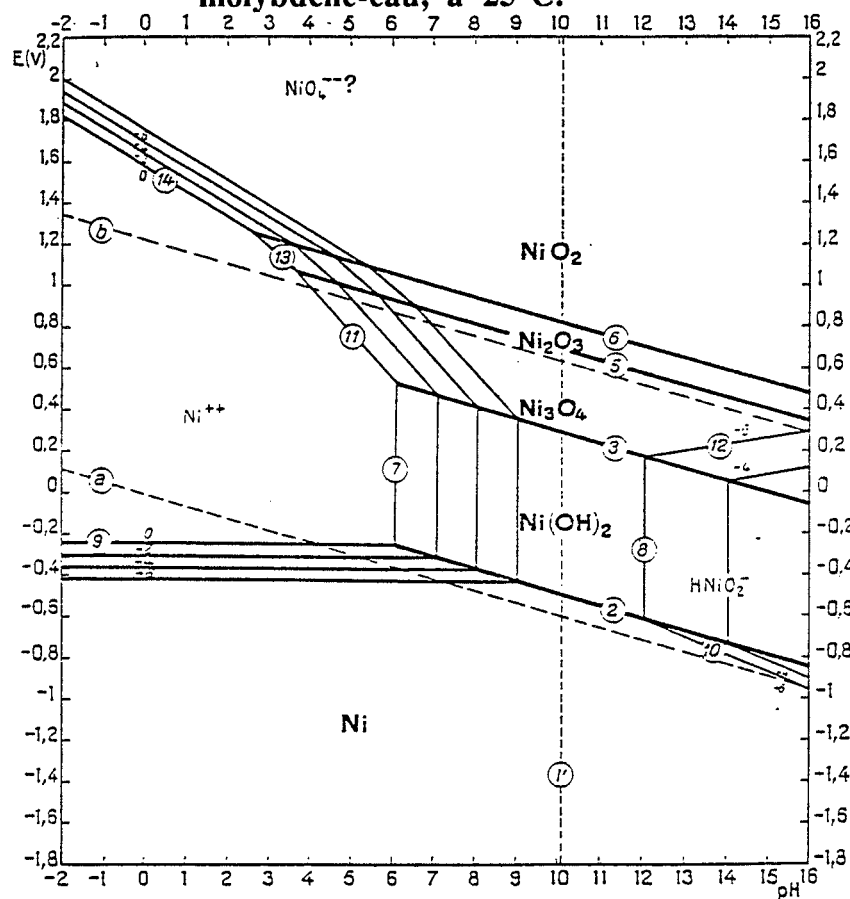


Figure A.1.2. : diagramme d'équilibres tension-pH du système nickel-eau, à 25°C.

Annexe 2 : calcul du coefficient de transfert de matière k_D

Pour calculer k_D (m.s^{-1}), il faut tout d'abord estimer le nombre de Sherwood dépendant de d_p et D :

$$\text{Sh} = \frac{k_D d_p}{D}$$

avec : d_p : diamètre des particules de molybdate de nickel assimilées à des sphères ;
 $d_p = 10^{-6} \text{ m}$
 D : coefficient de diffusion chimique du propane dans le mélange ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

D'après [21], le nombre de Sherwood est relié au nombre de Reynolds Re et de Schmidt Sc par :

$$\text{Sh} = 2 + 1,8\text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3}$$

Le nombre de Reynolds Re représente l'importance des forces d'inertie par rapport aux forces de viscosité :

$$\text{Re} = \frac{\rho u_0 d_p}{\mu}$$

avec : ρ : masse volumique du fluide (kg.m^{-3})
 u_0 : vitesse du fluide en fût vide (m.s^{-1})
 μ : viscosité dynamique du mélange gazeux ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Le nombre de Schmidt Sc représente l'influence des forces de viscosité par rapport aux forces de diffusion chimique :

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D}$$

Calcul du nombre de Reynolds, Re

La masse volumique du fluide : $\rho = PM/RT = 0,213 \text{ kg.m}^{-3}$.

$$u_0 = 0,053 \text{ m.s}^{-1}$$

Calcul de μ , viscosité du mélange gazeux [48]

$$\mu_{\text{mel}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}}$$

$$\text{avec : } \phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \text{ sans dimension}$$

$$\mu = 2,6693.10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma^2 \Omega_\mu}$$

avec : T en K

M en g.mol⁻¹

σ en Å

Ω_μ constante à déterminer par les tables, sans dimension, en

prenant un potentiel de Lennard-Jones de profondeur ϵ au

point d'équilibre entre répulsion et attraction de deux molécules i et j.

μ en g.cm⁻¹.s⁻¹.

A partir des tables [49], nous pouvons obtenir les valeurs de Ω_μ qui sont rassemblées dans le tableau suivant :

He	$\varepsilon/kT = 75$	$\sigma = 2,576 \text{ \AA}$	$\Omega_\mu = 0,6135$
O ₂	$\varepsilon/kT = 6,8$	$\sigma = 3,433 \text{ \AA}$	$\Omega_\mu = 0,9727$
C ₃ H ₈	$\varepsilon/kT = 3,04$	$\sigma = 5,061 \text{ \AA}$	$\Omega_\mu = 1,039$

$$\text{D'où : } \mu_{\text{He}} = 2,57.10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\mu_{\text{O}_2} = 3,43.10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\mu_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1,85.10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\phi_{\text{He, O}_2} = 0,7041$$

$$\phi_{\text{He, C}_3\text{H}_8} = 0,8203$$

$$\phi_{\text{O}_2, \text{He}} = 0,9398$$

$$\phi_{\text{O}_2, \text{C}_3\text{H}_8} = 1,3709$$

$$\phi_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{He}} = 0,5935$$

$$\phi_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{O}_2} = 0,7394$$

$$\phi_{\text{He, He}} = 1$$

$$\phi_{\text{O}_2, \text{O}_2} = 1$$

$$\phi_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_3\text{H}_8} = 1$$

Nous en déduisons :

$$\mu_{\text{mélange}} = 2,89.10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Nous pouvons alors calculer le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} = 3,9.10^{-4}$$

Calcul du nombre de Schmidt, Sc

Calcul de D, coefficient de diffusion du propane dans le mélange ($m^2.s^{-1}$)

Ce calcul est effectué dans le cas d'un composé dilué qui diffuse dans un mélange homogène [3] où x_j est la fraction molaire [20] :

$$D_{C_3H_8, \text{ mélange}} = \left[\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \left(\frac{x_j}{D_{ij}} \right) \right]^{-1}$$

Calcul des coefficients de diffusion d'une espèce j dans une espèce i, D_{ij} [21] :

$$D_{ij} = 1,86.10^{-3} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega}$$

avec Température T en K

Pression totale P en atm.

diamètre de collision σ_{ij} en Å = $(\sigma_i + \sigma_j)/2$

Masse molaire M en g.mol⁻¹

D_{AB} en cm².s⁻¹.

Pour le couple C₃H₈/He, le diamètre de collision σ_{ij} vaut 3,84 Å.

Sachant que :

$$\frac{kT}{\epsilon_{ij}} = \left(\frac{kT}{\epsilon_i} \right)^{1/2} \left(\frac{kT}{\epsilon_j} \right)^{1/2}$$

nous calculons :

$$\frac{kT}{\epsilon_{C_3H_8/He}} = 19.7$$

et déterminons par les tables [49] $\Omega = 0,664$, d'où :

$$D_{C_3H_8/He} = 2,94.10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour le couple C_3H_8/O_2 , le diamètre de collision vaut $\sigma_{ij} = 4,3 \text{ \AA}$:

$$\frac{kT}{\epsilon_{C_3H_8/O_2}} = 5.15$$

et $\Omega = 0,8422$, d'où :

$$D_{C_3H_8/O_2} = 0,596.10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour le couple C_3H_8/C_3H_8 , le diamètre de collision : $\sigma = 5,06 \text{ \AA}$:

$$\frac{kT}{\epsilon_{C_3H_8/C_3H_8}} = 3$$

et $\Omega = 0,9490$, d'où :

$$D_{C_3H_8/C_3H_8} = 0,35.10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Nous calculons :

$$D_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{mélange O}_2, \text{He, C}_3\text{H}_8} = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Nous pouvons donc déduire le nombre de Schmidt :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} = 0,99$$

et le nombre de Sherwood :

$$Sh = 2,03$$

Nous pouvons donc en tirer le coefficient de transfert de matière :

$$k_D = 330 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Annexe 3 : calcul de la diffusivité effective D_e ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) du propane dans le mélange He, O_2 , C_3H_8

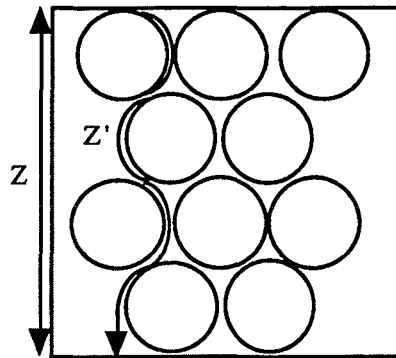
$$D_e = \frac{\phi D}{\tau}$$

avec : D : coefficient de diffusion du propane dans le mélange ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

ϕ : porosité = 0,3

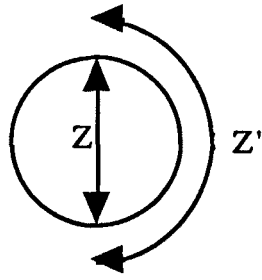
τ : tortuosité.

La tortuosité τ est le rapport entre la distance parcourue par le gaz à travers les grains de solide Z' et celle qu'il parcourrait s'il n'y avait pas de solide Z .



Dans le cas où la tortuosité est maximale dans un lit totalement connecté, ce qui est vraisemblablement le nôtre car les particules sont petites et la porosité pas trop faible, il vient :

$$\tau = \frac{\text{demi-périmètre du grain}}{\text{diamètre du grain}} = \frac{\pi}{2}$$



Nous déduisons $D_e = 2,6.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Annexe 4 : calcul des expressions théoriques de vitesse absolue dans les cas 2, 3, 4, 5, 6

Cas 2 :

Dans le cas où l'étape (s_2) est limitante, l'expression de la vitesse spécifique théorique est de la forme :

$$v_2 = k_2' \frac{K_e \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8} - P_{C_3H_6} P_{H_2O}}{\left(1 + K_1 P_{C_3H_8} + \frac{1}{K_4} P_{C_3H_6}\right) \left(1 + \sqrt{K_5} \sqrt{P_{O_2}} K_6\right) (P_{H_2O} + K_3)}$$

Nous rappelons que les pressions partielles des produits et réactants varient selon x et d'après la simplification décrite précédemment le numérateur est réduit à $K_e \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8}$.

Pour simplifier le dénominateur, trois approximations sont adoptées :

- la désorption de l'eau étant facile à 500°C, P_{H_2O} est négligeable devant K_3 , constante d'équilibre de la désorption de l'eau :

$$P_{H_2O} \ll K_3$$

- l'adsorption du propane et du propène étant faible, nous posons que $K_1 P_{C_3H_8}$ et $P_{C_3H_6}/K_4$ sont faibles devant 1 :

$$K_1 P_{C_3H_8} + \frac{P_{C_3H_6}}{K_4} \ll 1$$

- $\sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{O_2}} \ll 1$, car $\sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{O_2}} = \phi/(1 - \phi)$ où ϕ désigne la fraction molaire de O_2^x . Or ϕ est voisin de 1, donc le produit $\sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{O_2}}$ est grand devant 1, d'où :

$$v_2 = k_2 \frac{K_e P_{C_3H_8}}{K_3 \sqrt{K_5} K_6}$$

et comme :

$$K_e = K_1 K_2 K_3 K_4 \sqrt{K_5} K_6$$

l'expression de la vitesse spécifique théorique $v_2(x)$ est égale à :

$$v_2(x) = k_2 K_1 K_4 P_{C_3H_8}(x)$$

Nous en déduisons, en suivant le même raisonnement que dans le premier cas :

$$\mathcal{R}_L = \frac{q}{RT} \left(1 - e^{-k_2 K_1 K_4 \beta L} \right) P_{C_3H_8}(0) \quad (7)$$

Cas 3 :

Nous cherchons maintenant à trouver l'expression théorique de \mathcal{R}_L en fonction de $P_{C_3H_8}(0)$ dans le cas où la désorption de l'eau est limitante.

L'expression de vitesse spécifique théorique $v_3(x)$ est égale à :

$$v_3(x) = k_3 \frac{K_e \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8}}{P_{C_3H_6} + K_1 K_2 K_4 \sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8}}$$

lorsque le numérateur est déjà simplifié.

Pour le dénominateur, aucune approximation ne peut être faite. Nous considérons deux sous-cas :

- $P_{C_3H_6} \gg K_1 K_2 K_4 \sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8}$:

$$v_3'(x) = k_3' \frac{K_e \sqrt{P_{O_2}}(x) P_{C_3H_8}(x)}{P_{C_3H_6}(x)}$$

En $x = 0$, $P_{C_3H_6}(0) = 0$, la vitesse spécifique $v_3'(0)$ sera donc infinie, ce qui est en opposition avec l'hypothèse de départ définissant l'étape (s_3) limitante. Ce sous-cas n'est donc pas envisageable.

- $P_{C_3H_6} \ll K_1 K_2 K_4 \sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8}$:

$$v_3''(x) = k_3' \frac{K_e}{K_1 K_2 K_4 \sqrt{K_5} K_6} = k_3$$

$$\boxed{\mathcal{R}_L = k_3 A_0 (1 - \phi) S_g \rho_s \tau_1 L} \quad (8)$$

\mathcal{R}_L est alors une constante.

Cas 4 :

Si nous étudions le cas où la désorption du propène est limitante, nous avons :

$$v_4 = k_4' \frac{K_e \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8}}{\left(1 + K_1 P_{C_3H_8}\right) P_{H_2O} + K_1 K_2 K_3 \sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8}}$$

après la simplification du numérateur.

La pression de vapeur d'eau et la constante d'équilibre de l'adsorption du propane étant faibles, nous pouvons négliger le premier terme du dénominateur devant le second :

$$\left(1 + K_1 P_{C_3H_8}\right) P_{H_2O} \ll K_1 K_2 K_3 \sqrt{K_5} K_6 \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8}$$

L'expression simplifiée de $v_4(x)$ est égale à :

$$v_4(x) = k_4' \frac{K_e}{K_1 K_2 K_3 \sqrt{K_5} K_6} = k_4$$

d'où :

$$\boxed{\mathcal{R}_L = k_4 A_0 (1 - \phi) S_g \rho_s \tau_1 L} \quad (9)$$

Cas 5 :

Dans le cas où l'adsorption de l'oxygène est limitante, la vitesse spécifique théorique est donnée par l'expression suivante :

$$v_5 = k_5' \frac{K_e^2 P_{O_2} P_{C_3H_8}^2}{\left(P_{C_3H_6} P_{H_2O} + K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{C_3H_8}\right)^2}$$

le numérateur étant simplifié.

Pour simplifier le dénominateur, il y a deux possibilités :

- $P_{C_3H_6} P_{H_2O} \gg K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{C_3H_8}$:

$$v_5' = k_5' \frac{K_e^2 P_{O_2} P_{C_3H_8}^2}{P_{C_3H_6}^2 P_{H_2O}^2}$$

Comme nous l'avons vu pour le cas où l'étape s_3 est limitante, en $x = 0$, $P_{C_3H_6}(0) = P_{H_2O}(0) = 0$, donc v_5' est infinie alors que par hypothèse, elle doit être très faible et limiter la réaction globale. Ce cas n'est donc pas possible.

$$\bullet \quad P_{C_3H_6} P_{H_2O} \ll K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{C_3H_8} :$$

$$v_5''(x) = k_5 P_{O_2}(x)$$

et :

$$\boxed{\mathcal{R}_L = \frac{q}{RT} \left(1 - e^{-2k_5 \beta L} \right) P_{O_2}(0)} \quad (10)$$

en suivant le même raisonnement que celui développé pour le premier cas.

Cas 6 :

Si la dernière étape est limitante, la vitesse spécifique théorique est :

$$v_6 = k_6' \frac{K_e \sqrt{P_{O_2}} P_{C_3H_8}}{\left(K_1 K_2 K_3 K_4 P_{C_3H_8} + P_{C_3H_6} P_{H_2O} \right) \left(1 + \sqrt{K_5 P_{O_2}} \right)}$$

après simplification du numérateur.

Nous pouvons négliger 1 devant $\sqrt{K_5 P_{O_2}}$ car ce terme est grand et égal à $\theta_0/(1 - \theta_0)$, avec θ_0 taux de recouvrement par l'oxygène.

L'adsorption de l'oxygène est facile donc $\theta_0 \approx 1$.

Le terme $K_1 K_2 K_3 K_4 P_{C_3H_8} + P_{C_3H_6} P_{H_2O}$ ne peut être simplifié par approximation et il faut considérer deux possibilités :

- $K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{C_3H_8} \ll P_{C_3H_6} P_{H_2O}$:

$$v_6 = \frac{K_e P_{C_3H_8}(x)}{\sqrt{K_5} P_{C_3H_6}(x) P_{H_2O}(x)}$$

Comme nous l'avons vu pour le cas où l'étape s_3 est limitante, en $x = 0$, les pressions des produits de la réaction sont nulles, $\dot{v}_6(0)$ est donc infinie. Cette conclusion n'est pas en accord avec l'hypothèse de départ selon laquelle \dot{v}_6 est faible. Ce cas ne peut être considéré.

- $K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{C_3H_8} \gg P_{C_3H_6} P_{H_2O}$:

$$\ddot{v}_6 = \dot{k}_6 \frac{K_e}{K_1 K_2 K_3 K_4 \sqrt{K_5}} = k_6$$

d'où :

$\mathfrak{R}_L = k_6 A_0 (1 - \phi) S_g \rho_s \tau_1 L$

(11)

Annexe 5 : calcul de la surface du maître couple du propane $\sigma_{mC_3H_8}$

Nous supposons que les molécules sont sphériques et qu'elles sont adsorbées de façon à présenter à la surface du solide un arrangement hexagonal compact.

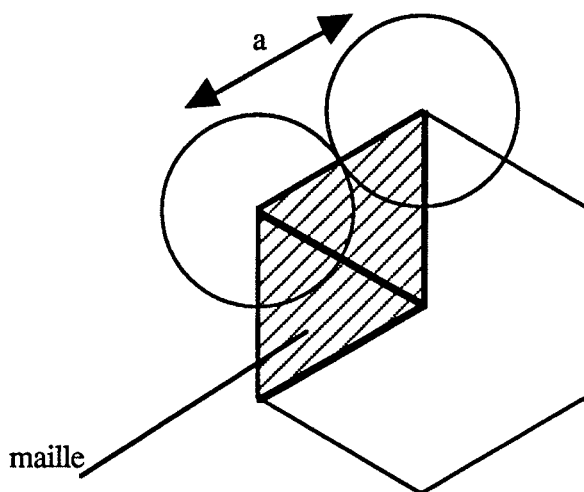
Calcul du volume de la maille et du volume de la molécule

Surface de la maille :

Soit r , le rayon de la molécule, nous déterminons une maille considérant un empilement hexagonal compact.

La distance entre le centre de deux molécules correspond au côté de l'hexagone, d'où :

$$a = 2r$$



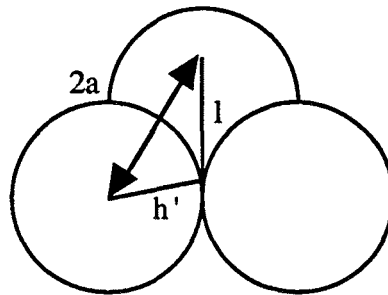
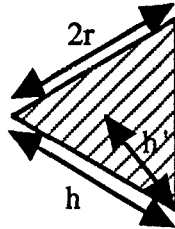
Six triangles de base a peuvent être découpés dans l'hexagone ; la surface de la maille correspond à la surface de deux de ces triangles.

La surface de la maille vaut :

$$S = 2r^2 \sqrt{3}$$

Calculons la hauteur de l'empilement sachant que h' est la distance entre le point de contact entre deux molécules et le centre des trois molécules :

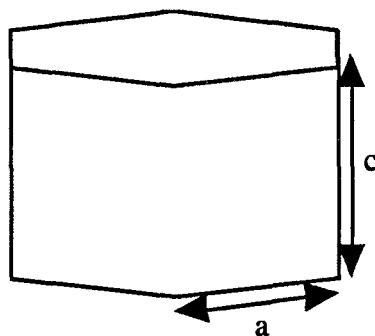
$$h' = \frac{2}{3} h = \frac{2}{\sqrt{3}} r$$



l est la hauteur mesurée entre le centre des trois molécules situées sur un même plan et le centre de la molécule située sur le plan supérieur. l et h' sont les côtés d'un triangle d'hypoténuse a :

$$l^2 = 4r^2 - \frac{4}{3} r^2 = \frac{8r^2}{3}$$

or : $c = 2l$



d'où :

$$c = \frac{4 \sqrt{2} r}{\sqrt{3}}$$

Calculons maintenant le volume de la maille :

$$\begin{aligned} V_{\text{maille}} &= S c \\ &= 2r^2 \sqrt{3} \frac{4 \sqrt{2} r}{\sqrt{3}} = 8 \sqrt{2} r^3 \end{aligned}$$

Or, il y a deux molécules par maille, soit :

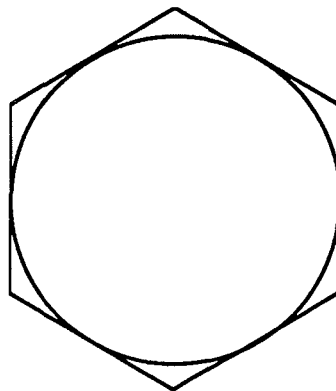
$$V_{\text{molécule}} = 4 \sqrt{2} r^3$$

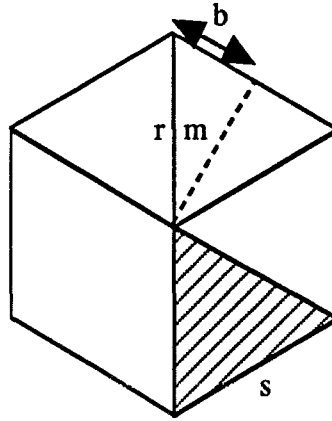
d'où :

$$r = \left(\frac{V_{\text{molécule}}}{4 \sqrt{2}} \right)^{1/3}$$

Calcul du maître couple du propane :

Nous écrivons que σ_m est égal à la surface d'un hexagone sur lequel est adsorbé une molécule de C_3H_8 supposée sphérique :





Nous découpons l'hexagone en 6 parties égales notées s , triangles équilatéraux de dimensions $2b$, r , r .

$$\sigma_m = 6s = 2 \sqrt{3} r^2 \quad (n \text{ étant égal à } \frac{\sqrt{3}}{2} b)$$

Sachant le volume d'une molécule :

$$V_{\text{molécule}} = 4 \sqrt{2} r^3$$

nous déduisons :

$$r = \left(\frac{V_{\text{molécule}}}{4 \sqrt{2}} \right)^{1/3}$$

d'où :

$$\sigma_m = 2 \sqrt{3} \left(\frac{V_{\text{molécule}}}{4 \sqrt{2}} \right)^{2/3}$$

Nous considérons le gaz à l'état liquide, nous écrivons :

$$\rho_L = \frac{M_{\text{molaire}}}{V_{\text{molécule}} \mathcal{N}}$$

ρ_L étant la densité à l'état liquide = 0,5853

\mathcal{N} étant le nombre d'Avogadro

$$V_{\text{molaire}} = \frac{M_{\text{molaire}}}{\mathcal{N} \rho_L}$$

d'où :

$$\sigma_m = 2 \sqrt{3} \cdot 10^{16} \left(\frac{M_{\text{molaire}}}{\mathcal{N} \rho_L \cdot 4 \sqrt{2}} \right)^{2/3}$$

La masse molaire du propane étant de 44 g nous obtenons une valeur de surface de 27 Å².

Annexe 6 : dosage des phases α et β

Si nous considérons un mélange de phases α et β , de composition molaire respective x_α et x_β , nous pouvons calculer que l'intensité de la raie principale de la phase α :

$$I_\alpha = k_\alpha x_\alpha$$

et l'intensité de la raie principale de la phase β :

$$I_\beta = k_\beta x_\beta$$

Si la phase α est pure, x_α vaut 1 et

$$I_\alpha = k_\alpha = I_\alpha^0$$

De même si $x_\beta = 1$:

$$I_\beta = k_\beta = I_\beta^0$$

Le rapport des fractions molaires de la phase α et β s'écrit :

$$\frac{x_\alpha}{x_\beta} = \frac{I_\alpha}{I_\beta} \frac{I_\beta^0}{I_\alpha^0}$$

et par conséquent, x_β , fraction molaire de phase β égale :

$$x_B = \frac{\frac{I_\beta}{I_\alpha}}{\frac{I_\beta}{I_\alpha} + \frac{I_\beta^0}{I_\alpha^0}}$$

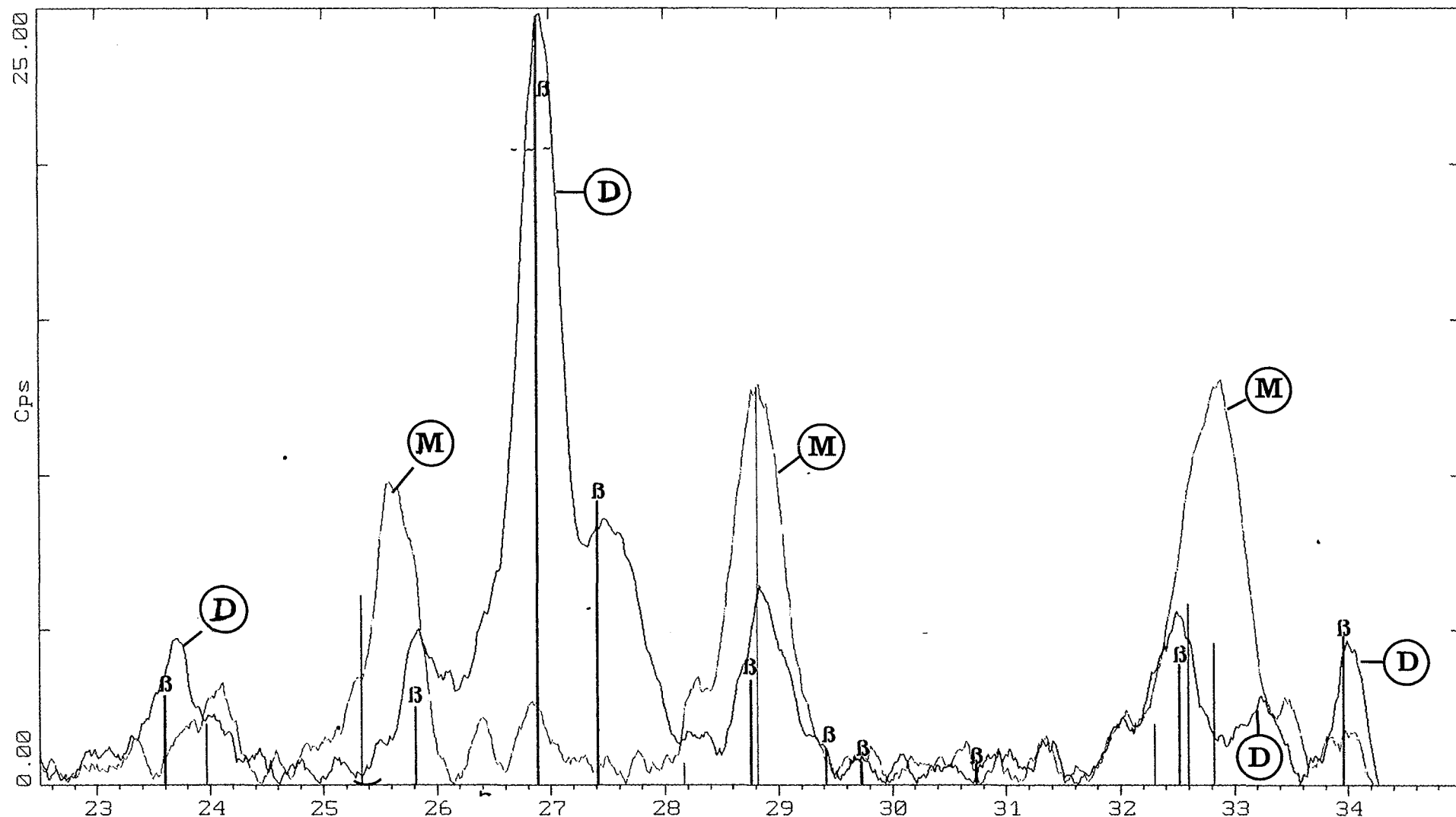
Nous avons estimé le rapport I_β^0/I_α^0 par une mesure de diffraction des rayons X à haute température. En effet, la phase β du molybdate de nickel ne peut être observée à température ambiante.

Un échantillon de phase α est chauffé à 800°C pour obtenir la phase β pure (transition $\alpha \rightarrow \beta$ a lieu aux alentours de 700°C) puis est refroidi à température ambiante pour obtenir la phase α .

Pour éviter les variations d'intensité dues à la température, nous comparons un diffractogramme de la phase β pure et de la phase α pure obtenu à la même température (600°C).

En montée en température, à 600°C, nous enregistrons le diffractogramme de la phase α pure et à 600°C en descente en température, le diffractogramme de la phase β pure, qui nous permettent de mesurer I_β^0 et I_α^0 . Le rapport I_β^0/I_α^0 est évalué à 1,9.

2-Theta - Scale



NiMoO4 à T=600°C (descente) (CT: 30.0s, SS:0.016dg, WL: 1.5406Ao, DX:-.741), TC : 600.)
 NiMoO4 à T=600°C (montée) (CT: 30.0s, SS:0.016dg, WL: 1.5406Ao, DX:-.785), TC : 600.)
 33-0548 x NiMoO4 Nickel Molybdenum Oxide (WL: 1.5406Ao)
 NiMoO4 phase B (WL: 1.5406Ao)

Annexe 7 : approximations simplificatrices des expressions de concentrations en défauts pour les modèles 2 et 3

Dans la relation du modèle n° 2, nous obtenons des expressions de concentrations en défauts complexes. Nous essayons de les simplifier :

$$* \text{ Cas } [h^\bullet] = 2 [V_{Ni}^{\bullet\bullet}]$$

Dans ce cas, nous avons obtenu une expression de la concentration en défauts majoritaires de la forme :

$$[h^\bullet] = 2 [V_{Ni}^{\bullet\bullet}] = 2^{1/9} \left(K_3 K_1^4 \left(-K_4 a + \sqrt{K_4} \sqrt{K_4 a^2 + 4} + K_3 K_1^4 K_4 a \right) \right)^{1/9} P_{O_2}^{1/9}$$

Pour simplifier l'expression des concentrations en h^\bullet et $V_{Ni}^{\bullet\bullet}$, nous cherchons à comparer 4 devant le terme $K_4 a^2$.

Sachant que :

$$K_4 = \frac{1}{[V_{Mo}^{6\bullet}][Mo_i^{6\bullet}]}$$

avec :

$$[V_{Mo}^{6\bullet}][Mo_i^{6\bullet}]$$

produit de concentrations en défauts considérées comme très faibles par hypothèse du cas particulier d'électroneutralité étudié.

K_4 sera très grand devant 4, et nous pouvons penser que $K_4 a^2$ sera grand devant 4.

Nous pouvons alors simplifier l'expression de la concentration en $[h^\bullet]$ à :

$$[h^\bullet] = 2 [V_{Ni}^{\bullet\bullet}] = \left(2 K_3 K_1^4 K_4 a \right)^{1/9} P_{O_2}^{1/9}$$

*** Cas 3** $[Mo_i^{6\bullet}] = [V_{Ni}^{\bullet\bullet}]$

Dans ce cas, nous avons obtenu une expression de la concentration en défauts majoritaires de la forme :

$$3 [Mo_i^{6\bullet}] = [V_{Ni}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} \frac{3 \sqrt{K_4} \sqrt{K_4 a^2 + 4} + 3 K_4 a}{K_4}$$

Pour simplifier cette expression, nous cherchons à comparer 4 devant $K_4 a^2$, sachant que :

$$K_4 = \frac{1}{[V_{Mo}^{\bullet\bullet}] [Mo_i^{6\bullet}]}$$

et que la concentration en $Mo_i^{6\bullet}$ n'est pas faible, car le défaut est majoritaire.

Nous écrivons :

$$Mo_T = 1 - [V_{Mo}^{\bullet\bullet}] + [Mo_i^{6\bullet}] = 1 + a$$

avec $[V_{Mo}^{\bullet\bullet}]$ faible par hypothèse du cas particulier d'électroneutralité étudié.

D'où :

$$Mo_T = 1 + \left[Mo_i^{6\cdot} \right] = 1 + a$$

et donc :

$$\left[Mo_i^{6\cdot} \right] = a$$

Nous en déduisons :

$$K_4 a^2 = \frac{1}{\left[V_{Mo}^{6\cdot} \right] \left[Mo_i^{6\cdot} \right]} a^2 = \frac{a}{\left[V_{Mo}^{6\cdot} \right]}$$

La concentration $\left[V_{Mo}^{6\cdot} \right]$ est très faible devant a , d'où $a/\left[V_{Mo}^{6\cdot} \right]$ est grand devant 4.

Nous écrivons donc $4 \ll K_4 a^2$ et :

$$\left[V_{Ni}^{''} \right] = 3 \left[Mo_i^{6\cdot} \right] = 3 a$$

$$* \text{ Cas } 6 \left[Mo_i^{6\cdot} \right] = \left[e^- \right]$$

Comme nous l'avons vu dans le cas précédent, nous pouvons négliger 4 devant $K_4 a^2$, par conséquent nous pouvons réduire l'expression de la concentration en défauts majoritaires à :

$$6 \left[Mo_i^{6\cdot} \right] = \left[e^- \right] = 6 a + 3 \frac{\sqrt{K_4} \sqrt{K_4 a^2 + 4} - K_4 a}{K_4} = 6 a$$

$$* \text{ Cas } \left[\vec{V}_O \right] = \left[\vec{V}_{Ni} \right]$$

Comme nous l'avons vu dans le premier cas, les défauts prédominants n'interviennent pas dans la constante K_4 qui est donc très grande devant 4. Nous concluons que $K_4 a^2$ est grand devant 4 et que :

$$\begin{aligned} \left[\vec{V}_O \right] = \left[\vec{V}_{Ni} \right] &= \frac{1}{2} K_3 \left(-K_4 a + \sqrt{K_4} \sqrt{K_4 a^2 + 4} + K_4 a \right)^{1/5} \\ &= 2 K_3 K_4 a^{1/5} \text{ après simplification.} \end{aligned}$$

Dans la résolution du modèle n° 3, quelques expressions de concentrations en défauts sont complexes et nous allons proposer des approximations simplificatrices.

$$* \text{ Cas } \left[h^\bullet \right] = 6 \left[V_{Mo}^6 \right]$$

Dans ce cas, nous avons obtenu une expression de la concentration en défauts majoritaires de la forme :

$$\left[h^\bullet \right] = 6 \left[V_{Mo}^6 \right] = 6 \frac{\left(\frac{1}{2} K_3 K_1^4 \left(-K_5 a + \sqrt{K_5} \sqrt{K_5 a^2 + 4} \right) + K_3 K_1^4 K_5 a \right)}{6^8} P_{O_2}^{2/9}$$

Pour simplifier l'expression des concentrations en défauts majoritaires, nous cherchons à comparer 4 devant le terme $K_5 a^2$.

Sachant que :

$$K_5 = \frac{1}{\left[V_{Ni}^2 \right] \left[Ni_i^{2\bullet} \right]}$$

et que les défauts majoritaires sont h^\bullet et V_{Mo}^{\bullet} , et que par conséquent les concentrations en V_{Ni}^{\bullet} et Ni_i^{\bullet} sont très faibles, nous concluons que K_5 est très grande.

Nous pouvons écrire que $K_5 a^2$ est très grand devant 4 et par conséquent :

$$[h^\bullet] = 6 \left[V_{Mo}^{\bullet} \right] = \left(6 K_3 K_1^4 K_5 a \right)^{1/9} P_{O_2}^{2/9}$$

après simplification.

$$* \text{ Cas 2 } \left[V_O^{\bullet} \right] = 6 \left[V_{Mo}^{\bullet} \right]$$

Comme nous l'avons vu dans le cas précédent 4 est négligeable devant $K_5 a^2$ d'où l'expression :

$$2 \left[V_O^{\bullet} \right] = 6 \left[V_{Mo}^{\bullet} \right] = 6 \frac{\left(\frac{1}{2} K_3 \left(K_5 a + \sqrt{K_5} \sqrt{K_5 a^2 + 4} \right) + K_3 K_5 a \right)^{1/5}}{9^{1/5}}$$

peut être simplifiée et réduite à l'expression suivante :

$$2 \left[V_O^{\bullet} \right] = 6 \left[V_{Mo}^{\bullet} \right] = 2 \left(3 K_3 K_5 a \right)^{1/5}$$

$$* \text{ Cas 2 } \left[Ni_i^{\bullet} \right] = 6 \left[V_{Mo}^{\bullet} \right]$$

Dans ce cas, nous avons obtenu une expression de la concentration en défauts majoritaires de la forme :

$$2 \left[\text{Ni}_i^{2\cdot} \right] = 6 \left[\text{V}_{\text{Mo}}^{\cdot} \right] = \frac{1}{3} \left(\frac{3 K_5 a + 3 \sqrt{K_5} \sqrt{K_5 a^2 + 4}}{K_5} \right)$$

Nous écrivons :

$$\text{Ni}_T = 1 - \left[\text{V}_{\text{Ni}}^{\cdot} \right] + \left[\text{Ni}_i^{2\cdot} \right] = 1 + a$$

avec $\left[\text{V}_{\text{Ni}}^{\cdot} \right]$, concentration en lacunes de nickel négligeable dans le cas considéré, d'où :

$$\text{Ni}_T = 1 + \left[\text{Ni}_i^{2\cdot} \right] = 1 + a$$

et :

$$\left[\text{Ni}_i^{2\cdot} \right] = a$$

Nous pouvons donc écrire :

$$K_5 = \frac{1}{\left[\text{V}_{\text{Ni}}^{\cdot} \right] \left[\text{Ni}_i^{2\cdot} \right]} = \frac{1}{\left[\text{V}_{\text{Ni}}^{\cdot} \right] a}$$

et :

$$K_5 a^2 = \frac{a}{\left[\text{V}_{\text{Ni}}^{\cdot} \right]}$$

La concentration en lacune de nickel étant très faible, $a \left[\text{V}_{\text{Ni}}^{\cdot} \right]$ est grand devant 4, nous écrivons :

$$4 \ll K_5 a^2$$

Par conséquent, l'expression des concentrations des défauts majoritaires peut être réduite à :

$$2 \left[\text{Ni}_i^{2\cdot} \right] = 6 \left[\text{V}_{\text{Mo}}^{\cdot} \right] = 2 a$$

$$* \text{ Cas 2 } \left[\text{Ni}_i^{2\cdot} \right] = \left[e^- \right]$$

Dans ce cas, nous avons obtenu une expression de la concentration en défauts majoritaires de la forme :

$$2 \left[\text{Ni}_i^{2\cdot} \right] = \left[e^- \right] = 2 a + \frac{\sqrt{K_5} \sqrt{K_5 a^2 + 4} - K_5 a}{K_5}$$

Comme dans le cas précédent, nous utilisons l'approximation simplificatrice :

$$4 \ll K_5 a^2$$

et nous obtenons une expression de la forme :

$$2 \left[\text{Ni}_i^{2\cdot} \right] = \left[e^- \right] = 2 a$$

après simplification.

Références bibliographiques

- [1] MAZZOCCHIA C., ABOUMRAD C., DIAGNE C., TEMPESTI E.,
HERRMANN J.M., THOMAS G.
On the NiMoO_4 oxidative dehydrogenation of propane to propene: some physical
correlations with the catalytic activity
Catal. lett.(1991) 10 181-192
- [2] MAZZOCCHIA C., ANOUCHINSKY R., KADDOURI A., SAUTEL M.,
THOMAS G.
Thermal activation of typical oxidative dehydrogenation catalyst precursors belonging to
the Ni-Mo-O system
J. of Therm. Anal. (1993) 40 1253-1265
- [3] PEZERAT H.
Contribution à l'étude des molybdates déhydratés de zinc, cobalt et nickel
C.R. Acad. Sc. Paris (1965) 261 5490-5493
- [4] PEZERAT H., MARTIN I, KOVACEVIC S
Etude des zinco et nickelo molybdates acides et hydrates d'alcalin
C.R. Acad. Sci. (1966) 262 95
- [5] CORBET F.
Contribution à l'étude des molybdates de Ni, Co, Mn hydratés
Thèse Lyon (1960)
- [6] CORBET F, STEFANI R, MERLIN J.C, EYRAUD C
Comportement thermique de molybdates de nickel hydratés
C.R. Acad. Sci. (1958) 246 1696
- [7] ANDRUSHKEVITCH M.M., BUYANOV R.A., KHRAMOVA G.A.,
SITNIKOV V.G. ITENBERG I.Sh., PLYASOVA L.M., KUSTOVA G.M.,
STEPANOV G.A., TSAILINGOL'D A.L. and PILIPENKO F.S.
The production of nickel molybdenum catalysts
Kinetic Katal. (1973) 14 1015

- [8] TRINQUIER A.
La liaison chimique, le solide cristallisé, chimie minérale
Paris (1989) 178

- [9] Fiche ASTM
Nat. Bur. Stand. (US) Monogr (1982) 25, 19, 62

- [10] PLYASOVA L.M., IVANCHEKO I.Yu., ANDRUSHKEVITCH M.M.,
BUYANOV R.A., ITENBERG I.Sh., KHRAMOVA G.A., KARAKCHIEV L.G.,
KUSTOVA G.M., STEPANOV G.A., TSAILINGOL'D A.L. and PILIPENKO F.S.
A study of the phase composition of nickel molybdenum catalysts
Kinetic Katal. (1973) 14 1010

- [11] SLEIGHT A.W., CHAMBERLAND B.L.
Transition Metal molybdates of type AMoO_4
Inorg. Chem. (1968) 7 1672

- [12] MAZZOCCHIA C., DI RENZO F., ABOUMRAD Ch., THOMAS G.
Stability of β nickel molybdate
Solid State Ionics (1989) 228-233

- [13] DI RENZO F, MAZZOCCHIA C.
How thermal treatment influence the phase transition of NiMoO_4
Thermochimica Acta (1985) 85 139-142

- [14] Mc KEEVER S.W.S.
Thermoluminescence of solids
Cambridge (1985) 152

- [15] MARFURIN A.S.
Spectroscopy luminescence and radiation centers in minerals
Springer Verlag Berlin (1979) 160-176

- [16] GRASSER R., HIMAN M.I., SCHARMANN A., STRODE J.
Conditions for the green emission in the luminescence of calcium tungstate
Phys. Stat. Sol. (a) (1992) 130 K225

- [17] NOVEL S., PIJOLAT C., LALAUZE R., LOESCH M., COMBES L.
Influence of grain size and working temperature on the performance of a sensor
produced from polycrystalline tin dioxide
Ceramics today- Tomorrow's Ceramics P Vinconzini (Editor) (1991) 2467-2476
- [18] PIJOLAT C., BRUNO L., LALAUZE R.
Low pressure chemical vapor deposition of tin oxide thin films from an organometallic
compound- Applications to gas detection
Journal de physique IV Colloque C₂, suppl au journal de physique II (1991) 1 303-310
- [19] Thermodata ENSEEG Domaine Universitaire de Grenoble BP 66 38402 St-Martin
d'Hères Cédex France
- [20] PERRY R.H., DON GREEN
Perry's chemical engineers'handbook, 6th edition
International Student Edition Mac Graw Hill Singapore (1984) 3 286-287
- [21] VILLERMAUX J.
génie de la réaction chimique
Lavoisier Paris (1982) 279
- [22] CHAAR M.A., PATEL D., KUNG H.H.
J. Catal. (1988) 109 463
- [23] NGUYEN K.T., KUNG H.H.
J. Catal. (1990) 122 414
- [24] DAUMAS J.C., BOUTRY P., MONTARNAL R. COURTINE P.
Ileme Colloque Franco-Polonais sur la Catalyse Poitiers (15-18 septembre 1969)
- [25] MARS P., VAN KREVELEN O.W.
Chem. Eng. Sci. (special suppl.) (1954) 3 41
- [26] PASCAL P.
Nouveau traité de chimie minérale
Paris, (1963) Tome XVIII 736

- [27] CHALMERS R.A., SINCLAIR A.G.
Organic molybdate complexes
J. Inorg. Nucl. Chem. (1967) 29 2065-2080

- [28] BELTRAN A., CATURLA.F., CERVILLA A., BELTRAN J.
Mo (VI) oxalate complexes
J. Inorg. Nucl. Chem. (1981) 43 n°12 3277-3282

- [29] BRANDT B.G., SHAPSKI A.C.
A Refinement of the crystal structure of Molybdenum dioxide
Acta. chem. Scand. (1967) 21 661

- [30] AUBRY J., BURNEL D., GLEITZER C.
Compléments au nouveau traité de chimie minérale
Paris, (1976), 5 84

- [31] ASTIER M.P., DTI G., TEICHNER S.J.
Ammonium triammine tetranickel (II) pentamolybdate I preparation, characterization and crystal structure
Ann. Chim., Sciences des Matériaux (1987) 12 337-343

- [32] PEZERAT H.
Problèmes de non stoechiométrie de certains molybdates hydratés de Zn, Co, Ni
Bull. Soc. Fr. Cristallogr. (1967) XC 549

- [33] TRAMBOUZE Y., COLLEUILLE Y., TRAN HUU THE T.
Sur l'existence d'une transformation d'ordre supérieur de l'anhydride molybdique et des molybdates
C.R. Acad. Sci. (1956) 242-497

- [34] DI RENZO F., MAZZOCCHIA C., ANOUCHINSKY R.
The role of ammonium ions in the activation of NiMoO₄ precursors
Thermochimica Acta (1988) 133 163-168

- [35] DI RENZO F., MAZZOCCHIA C., THOMAS G., VERNAY A.M.
Formation and properties of the solid solution of NiO in NiMoO₄
Reactivity of solids (1988) 6 145-155

- [36] MAZZOCCHIA C., DI RENZO F., CENTOLA P., DEL ROSSO.
Correlations between propene oxidation selectivity and physico chemical features of NiO-MoO₃ catalyts
Ch. and Uses of molybdenum eds HF Barry and P.C.H. Mitchell (Golden, CO, 1983)
406
- [37] OZKAN V. and SCHRADER G.L.
NiMoO₄ selective oxidation catalysts containing excess MoO₃ for the conversion of C₄ hydrocarbons to maleic anhydride
J. Catal. (1985) 95 120
- [38] PILIPENKO F.S., TSAILINGOL'D A.L., LEVIN V.A., TUKTAROVA L.S., STEPANOV G.A., BORESKOV G.K., BUYANOV R.A. and ANDRUSHKEVITCH M.M.,
Phase composition of the NiO, MoO₃ system
Kinetic Katal. (1973) 14 n°3 752-755
- [39] CORD P.P., COURTINE P., PANNETIER G., GUILLERMET J.
Spectres de vibrations des chromates et des molybdates des métaux divalents de la première série de transition
Spectrochim. Acta. (1972) 28A 1601
- [40] TAHRI A., STEINBRUNN A.
Etude expérimentale de la conductivité électrique du molybdate de nickel NiMoO₄
J. Chim. Phys. (1991) 88 129-143
- [41] VAUTREIN C
Propriétés électriques et réactivité vis à vis de l'oxygène des molybdates mixtes de cobalt-fer Co_{1-x}Fe_xMoO₄ pulvérulents synthétisés par réaction solide-solide
Thèse, Dijon 1995
- [42] GAUR K., LAL H.B.
Electrical conduction in trivalent chromium and nickel molybdate
Z. Naturforsch (1987) 42a 1257-1260
- [43] VAPAILLE A., CASTAGNE R.
Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs
Bordas Paris (1987) 30-31

- [44] SIZE S.M.
Physics of semiconductor devices
John Wiley and Sons New-York (1981) 28
- [45] PLYASOVA L.M., ANDRUSHKEVITCH M.M., BUYANOV R.A.,
ITENBERG I.Sh
Detremination of the type of solid solution of nickel in nickel molybdate
Kinetic Katal. (1973) 14 1345
- [46] IMELIK B., VEDRINE J.C.
Les techniques physiques d'étude des catalyseurs
Editions Technip Paris (1988) 753-789
- [47] SILVENT A., TRAMBOUZE Y.
Influence de la température sue la réaction oxyde de nickel, anhydride molybdique
C.R. Acad. Sci. (1958) C 246 1416
- [48] BIRD R.B., STEWART W.E., LIGHTFOOT G.M.
Transport phenomena
Tohn Wiley and sons Singapore (1960) 23-24
- [49] HIRSCHFELDER J.O., CURTIS C.F., BIRD R.B.
Molecular theory of gases and liquids
Jonh Wiley and Sons New-York (1956) 1111-1127

Nom : Magali SAUTTEL

Titre : **INFLUENCE DU MODE DE PREPARATION DE MOLYBDATES DE NICKEL
SUR LA VITESSE D'OXYDATION DU PROPANE**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Molybdate de nickel
Propane
Oxydation
Propène
Conductivité électrique
Cinétique
Mécanismes réactionnels

Résumé :

La transformation des alcanes en alcènes présente un grand intérêt. Elle permet de transformer des hydrocarbures saturés, gaz naturels bon marché, abondants et presque inutilisables en synthèse organique, en alcènes, produits de base de nombreuses fabrications.

La formation du propène à partir du propane par déshydrogénation oxydante est la première étape de la synthèse de l'acide acrylique, produit utilisé principalement dans l'industrie textile.

La réaction d'oxydation du propane sur catalyseur de molybdate de nickel s'avère particulièrement intéressante. En effet, les produits de réaction contiennent non seulement du propène mais aussi de l'acroléine et de l'acide acrylique obtenus directement à partir du propane. De façon à améliorer les performances de ce catalyseur, nous avons tenté de comprendre comment se passe la réaction. Une étude cinétique de la réaction de transformation du propane en propène :



sur molybdate de nickel de composition atomique Ni/Mo voisine de 1 (0,98) a été conduite. Pour modéliser la réaction, nous avons proposé un mécanisme réactionnel en six étapes et l'étude cinétique a permis de préciser que l'étape limitante pouvait être soit l'étape d'adsorption du propane, soit l'étape d'oxydation du propane à la surface du catalyseur.

Afin de déterminer l'influence du mode de préparation sur les propriétés catalytiques, nous avons préparé plusieurs catalyseurs de rapport atomique variable et nous les avons caractérisés notamment par mesures de conductivité électrique. Nous avons mis en évidence la relation entre les bons résultats catalytiques et la conductivité par électrons des produits riches en molybdène, ce qui permet de penser que la réaction d'oxydation du propane en propène est initiée par la réduction d'atomes de molybdène en position interstitielle dans le solide. Ceci faciliterait soit la fixation des gaz sur le solide, soit la réaction avec l'oxygène superficiel du molybdate de nickel.